N° d'ordre :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

Jean - Pierre MARTHE

INGÉNIEUR E. N. S. C. S.
LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

PREMIERE THESE

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE
DE DERIVES BENZENIQUES

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 19 décembre 1963 devant la Commission d'Examen

MM. G. OURISSON ..... Président

J. LEVISALLES
J. P. SCHWING
} Membres du Jury

N° d'ordre :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

Jean - Pierre MARTHE

INGÉNIEUR E.N.S.C.S.
LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

PREMIERE THESE

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE
DE DERIVES BENZENIQUES

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 19 décembre 1963 devant la Commission d'Examen

MM. G. OURISSON ..... Président

J. LEVISALLES
J. P. SCHWING } Membres du Jury

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur G. MILLOT

Doyens honoraires : A. DANJON, A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, J.H. VIVIEN

Professeurs honoraires : Ed. BAUER, P. de BEAUCHAMP, L. BOUNOURE, H. CARTAN, G. CERF, Cl. CHABAUTY, A. CHRETIEN, A. DANJON, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, H. GAULT, L. HACKSPILL, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, H. OLLIVIER, G. RIBAUD, Ch. SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences honoraire : R. WEILL

Professeurs :

H. WEISS	T.	Physicochimie des Hydrocarbures
G. HUGEL	T.	Chimie du Pétrole
H.J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J. ROTHE	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et embryologie expérimentale
L. BOISSELET	T.	Chimie analytique du Pétrole
A. MAILLARD	T.T.P.	Chimie
S. GORODETZKY	T.	Physique Générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN	T. T. P.	Mécanique des Fluides

J. BYE	T.	Chimie minérale et Chimie physique
R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mlle PEREY M.	T.	Chimie nucléaire
Ph. PLUVINAGE	T.	Physique expérimentale
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
J.L. KOSZUL	T.	Topologie
P. CUER	T.	Physique générale et Physique corpusculaire
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mlle GILLET S.	T.T.P.	Paléontologie
Mlle GAGNIEU A.	T.T.P.	Botanique
R. THOM	T.	Analyse supérieure
S. NIKITINE	T.	Physique générale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	P.S.C.	Chimie biologique
J. BRENET	T.T.P.	Chimie physique
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
Fr. STEPHAN	P.S.C.	Zoologie
Cl. LEVI	T.T.P.	Biologie générale
A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.T.P.	Physique
M. BERGER	T.T.P.	Mathématiques
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONGCHAMP	P.S.C.	Physique
J. BOSCHER	P.S.C.	Mécanique des Fluides
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie physique
R. ARMBRUSTER	P.S.C.	Physique
A. ROCHE	P.S.C.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie
J. YOCCOZ	T.	Physique théorique
A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J. COGNE	P.S.C.	Géologie

A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	P.S.C.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
J. PARROD	P.S.C.	Chimie
R. WEY	P.S.C.	Chimie
Mme MAGNAC D.	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	P.S.C.	Chimie nucléaire
J. LEVISALLES	P.S.C.	Chimie
D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes Mathématiques de la Physique
G. LAPRAZ	P.S.C.	Botanique
M. ZISMAN	P.S.C.	Mathématiques
E. DANIEL	P.S.C.	Physique
P. CHEVALLIER	P.S.C.	Physique

Maîtres de Conférences

J. WUCHER	Physique
Mme BRINI M.	Chimie
J. GREMILLARD	Mathématiques
G. PERNY	Physique
R. BARO	Physique
H. DANAN	Physique
F. NORGUET	Mathématiques
J. LERAY	Physique
H. DURANTON	Botanique
R. WEISS	Chimie
P. CARTIER	Mathématiques
J.P. SCHWING	Chimie
M. SIESKIND	Physique
G. MONSONEGO	Physique mathématique
P. GABRIEL	Mathématiques
L. CAPELLA	Minéralogie

Secrétaire : G. SAINT-PE.

A mes parents

A Marie-Jeanne

En témoignage d'affection
et de gratitude

A Monsieur le Professeur G. OURISSON

En témoignage de toute ma gratitude.

Je lui dois le sujet de ce travail que j'ai pu mener à terme grâce à la bienveillance de ses conseils éclairés, à nos fructueux échanges de vues et à ses encouragements répétés.

Je lui dois aussi d'avoir connu, pendant plus de trois années, la joie profonde de l'effort fertile dans l'accueillante et inoubliable ambiance de son Laboratoire.

Que Messieurs les Professeurs J. LEVISALLES et J.P. SCHWING, Membres du Jury, veuillent bien accepter ici mes remerciements les plus respectueux.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur THOMAS, Ingénieur Principal aux Houillères du Bassin de Lorraine, qui a bien voulu accepter le parrainage de cette thèse.

Monsieur le Professeur J. LEVISALLES pour de nombreuses discussions et son soutien amical.

Monsieur J.P. SCHWING, Maître de Conférences à la Faculté de Strasbourg, pour de nombreuses discussions.

Messieurs D. GERTNER et R. STROSSER pour la résolution de certains problèmes mathématiques.

Messieurs les Professeurs J. JACQUES (Collège de France) et J.P. FLEURY (Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse), Messieurs P. BIEBER (Chef de Travaux à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg) et S. MUNAVALLI pour les nombreux échantillons qu'ils nous ont fournis.

Mesdames et Mesdemoiselle L. GARCIA, E. POUSSE, A.M. HENRY, H. HERRMANN et M. MUNIER et Messieurs F. HEMMERT, Ingénieur E.N.S.C.S. et B. DIETRICH qui ont effectué une partie des mesures spectrales.

Monsieur A. CREUTZ pour son aide technique.

Tous mes camarades de Laboratoire pour l'amitié qu'ils m'ont témoignée.

Qu'il me soit permis d'adresser également tous mes remerciements à la Direction Générale des Houillères du Bassin de Lorraine.

L'aide matérielle dont elle m'a fait bénéficier a rendu possible la poursuite de ce travail.

INTRODUCTION

Le phénomène de Résonance Magnétique Nucléaire fut observé la première fois en 1945 par PURCELL, TORREY et POUND à l'Université Harvard et par BLOCH, HANSEN et PACKARD à l'Université Stanford. Dès lors, cette nouvelle méthode de spectroscopie n'a cessé de se développer et, en quelques années, elle est devenue un moyen d'investigation puissant en chimie organique.

Sa puissance et son efficacité sont dues d'une part au fait qu'elle permet d'apprécier des effets subtils, sans la connaissance desquels de nombreux problèmes d'analyse structurale n'auraient pu être résolus, et d'autre part au fait que de nombreux spectres sont calculables a priori (1,2,3). Par contre, certains résultats ne sont interprétables que par des relations empiriques, soit que la complexité des structures étudiées empêche toute interprétation théorique complète (4), soit que les origines de certains effets ne possèdent pas encore de fondements théoriques suffisants. L'interprétation d'un spectre de résonance magnétique nucléaire est basée sur la connaissance des déplacements chimiques et des constantes de couplage ; ces dernières sont dues aux interactions magnétiques entre deux protons voisins. Elles dépendent de leur orientation mutuelle et de l'état d'hybridation des liaisons situées entre eux. Le déplacement chimique permet de "voir" les différents types de protons dans une molécule ; il est relié d'une façon semi-empirique à la densité et à la distribution spatiale des électrons

autour du noyau envisagé.

Dans un noyau benzénique substitué, la densité électronique dépend de la nature et de la position du substituant ; les constantes de Hammett σ sont une mesure empirique de l'effet d'un groupement fonctionnel sur cette répartition électronique. On pouvait donc s'attendre à ce qu'il y ait une corrélation entre les déplacements chimiques de protons fixés sur un noyau benzénique substitué et les constantes de Hammett des substituants.

Nous avons entrepris l'étude de cette corrélation sur des dérivés substitués de l'anisole, du toluène, de la N,N-diméthylaniline, de l'acétophénone et du benzoate de méthyle. Malgré certaines limitations, cette étude nous a conduit à une relation grossièrement linéaire entre ces grandeurs d'origine très différente.

Une telle étude trouve sa justification dans son application éventuelle à des séries de produits aromatiques naturels (5,6) ou par exemple dans l'analyse de mélanges fonctionnels complexes, comme ceux qui peuvent être présents dans divers produits de la Carbochimie.

NOTE SUR LES CONSTANTES DE HAMMETT

Etant donné une réaction du type :

$$A + B \longrightarrow AB$$

l'étude de l'influence des variations de structure de A pour un B donné sur la constante de vitesse k de la réaction peut se faire de deux façons différentes :

a) On considère l'évolution du système comme une suite d'états d'équilibre et on rattache k à certaines grandeurs thermodynamiques définies macroscopiquement : c'est la théorie d'Arrhénius qui conduit à la notion d'énergie d'activation (7).

b) On peut chercher des corrélations entre la structure moléculaire et la vitesse de réaction par une voie purement empirique. C'est ainsi que la comparaison des constantes de vitesse d'hydrolyse k d'esters avec les constantes d'ionisation K des acides a amené HAMMETT à montrer que la dépendance entre les logarithmes de ces constantes était linéaire dans le cas des acides benzoïques méta et para substitués (8, 9, 10).

$$\log k = \rho \log K + A$$

Des relations similaires peuvent être établies pour de nombreuses autres réactions de tels composés, les k étant des constantes de vitesse ou d'équilibre (11). Si K_o est la constante d'ionisation de

l'acide benzoïque non substitué, la relation précédente peut s'écrire :

$$\log k = \rho (\log K - \log K_o) + A + \rho \log K_o$$

avec $\log k_o = A + \rho \log K_o$.

En posant $\sigma \equiv \log K - \log K_o$ et $\rho \equiv 1,000$ pour l'ionisation des acides benzoïques dans l'eau à 25°C, HAMMETT arrive à la relation qui porte son nom :

$$\boxed{\log k/k_o = \sigma \rho}$$

où σ est une constante caractéristique du substituant (constante de Hammett) par définition égale à $\log K/K_o$,

ρ est la constante de la réaction,

les k pouvant être des constantes de vitesse ou d'équilibre ; k_o se rapportant au dérivé non substitué et k aux différents composés substitués étudiés.

Le facteur d'orientation mutuelle de deux substituants (m. ou p.) dans une même molécule est inclus dans le σ : chaque groupement fonctionnel possède une constante de Hammett différente pour chaque orientation possible (σ_p, σ_m). Ces deux constantes ne sont d'ailleurs pas indépendantes ; une relation du type

$$\sigma_p = m \sigma_m + b$$

existe entre ces valeurs pour chaque famille de substituants (carbonés, azotés, soufrés, ...). C'est grâce à cette équation que nous avons u attribuer un σ_m au groupement $N(CH_3)_2$, qui n'avait pas été étudié (12,13). Les autres constantes de Hammett que nous avons utilisées dans cette étude proviennent toutes de la table de McDaniel et Brown (14).

On peut distinguer deux effets principaux d'un substituant sur la distribution électronique d'un noyau aromatique :

a) L'effet inductif, résultant du champ électrique du substituant et purement électrostatique, se fait sentir sur tous les électrons (σ et π), quelle que soit leur position par rapport au substituant, mais son intensité décroît rapidement quand la distance s'accroît.

b) L'effet mésomère, dû au recouvrement d'une orbitale p d'un substituant et d'une orbitale π , n'intéresse que les électrons π et est sensible surtout aux positions ortho et para.

Les coefficients de Hammett déterminés expérimentalement, traduisent l'effet global, inductif et mésomère, sans qu'il soit possible de séparer les contributions dues à chacun de ces effets.

Toutefois une séparation quantitative de la constante de Hammett en une partie inductive et une partie mésomère a été proposée par Taft (15,16) suivant l'équation :

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_r$$

σ_i est la contribution inductive qui doit être considérée comme une

mesure de l'effet d'énergie libre du substituant résultant de l'attraction ou de la répulsion des électrons à travers l'espace ou les liaisons sigma du système benzénique.

La contribution de résonance σ_r est une mesure de l'effet d'énergie libre du substituant résultant de son pouvoir électrodonneur ou accepteur par interaction de résonance avec les orbitales π du noyau benzénique.

Le paramètre inductif σ_i a tout d'abord été assimilé à σ_m et l'on avait $\sigma_r = \sigma_p - \sigma_m$ (15) ; malheureusement cette séparation n'est qu'approchée, elle ne tient pas compte d'une part de ce que l'effet inductif d'un substituant donné est légèrement supérieur en méta qu'en para, à cause d'un éloignement différent, et d'autre part, de l'effet de résonance d'un substituant méta sur la distribution électronique en ortho du centre réactionnel. Celle-ci modifie à son tour celle du centre réactionnel lui-même.

Par contre, dans les dérivés aliphatiques l'action d'un substituant est purement coulombienne puisqu'il n'y a aucun électron π . Comme une équation du type "Hammett" décrit également les effets d'un substituant sur la réactivité de tels composés, les constantes de polarité σ^* remplaçant les constantes de Hammett σ, on pouvait penser à identifier σ_i à σ^* (17). Ces constantes de polarité aliphatiques sont définies par la relation :

$$\sigma^* \equiv 1/2{,}48 \left[(\log k/k_\circ)_B - (\log k/k_\circ)_A \right]$$

où k est la constante de vitesse de l'hydrolyse d'un ester éthylique de formule $RCO_2C_2H_5$,

k_o est celle de l'acétate d'éthyle,

les indices B et A se rapportent à la saponification alcaline et à l'hydrolyse acido-catalysée, toutes choses égales d'ailleurs, le coefficient numérique est arbitraire (17, 18).

L'action d'un substituant en 4 dans les acides bicyclo [(2,2,2)] octane carboxyliques-I est également purement inductive et les constantes de réactivité σ' des substituants obtenues dans cette série de produits (19) peuvent être également assimilées à σ_i.

Finalement, TAFT choisit comme σ_i les constantes de réactivité aliphatiques σ^* ajustées d'une façon empirique à l'échelle des σ' de ROBERTS et MORELAND (15). La valeur de σ_r découle directement de ce choix par la relation $\sigma_r = \sigma_p - \sigma_i$.

Dans certains cas, des effets supplémentaires se superposent à ceux que nous venons de décrire et rendent nécessaire l'utilisation de nouvelles constantes de Hammett :

a) Dérivés ortho disubstitués. L'effet d'un substituant est équivalent, du point de vue électronique, aux positions para et ortho. Malgré tout, à cause des interactions stériques des deux groupements ortho, on ne peut pas assimiler σ_o et σ_p. De nouvelles valeurs de σ tenant compte de ces interactions sont nécessaires pour décrire ces phénomènes ; une table de ces constantes, mais malheureusement très incomplète, est donnée par Taft (18, 19).

b) Interactions de résonance entre les substituants. La valeur de la constante de Hammett du groupement NO_2 para, obtenue par ionisation de l'acide p.nitrobenzoïque, ne s'applique pas aux réactions de l'ion p.nitroanilinium à cause de la résonance dans la p.nitroaniline entre le substituant et le centre réactionnel (20) :

Des mésoméries analogues (II) dans des dérivés du phénol et de l'aniline ont conduit HAMMETT et TAFT (16,21) à définir de nouvelles constantes σ^- pour les groupements électroattracteurs afin de tenir compte de cet équilibre. Ces valeurs sont déterminées expérimentalement par une relation analogue à celle utiliséepour σ :

$$\sigma^- \equiv \log K'/K'_o$$

les K' étant les constantes d'ionisation de phénols substitués.

De nombreuses valeurs expérimentales proviennent de l'étude de BORDWELL et BOUTAN (22).

c) Interactions de résonance entre le centre réactionnel et le reste de la molécule. Ces interactions ont également un effet sur la réactivité dont les constantes de Hammett ne tiennent pas compte. Pour isoler le centre réactionnel du reste de la molécule, TAFT (23) définit de nouveaux σ à partir des constantes d'ionisation d'acides du type $X\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}CO_2H$. Ce sont les "constantes inductives" σ° et σ°_r définie par la relation $\sigma^\circ_r = \sigma^\circ - \sigma_i$.

Les constantes de Hammett ou de Taft sont des mesures de l'effet d'énergie libre d'un substituant résultant des modifications de la répartition électronique dans la molécule aromatique. Elles peuvent être d'ailleurs directement reliées, par des relations linéaires, aux densités de charge calculées par M.O. ou L.C.A.O. (24).

Bien que d'origine empirique ce sont actuellement encore les seules grandeurs dont on dispose pour caractériser l'effet d'un substituant dans une molécule aromatique.

De nombreuses références se trouvent rassemblées dans les revues de JAFFE (11) et de TAFT, DENO et SKELL (25).

Le tableau suivant groupe les différents σ des substituants les plus fréquemment rencontrés.

Substituant	σ_p (14)	σ_m (14)	σ_o (18)	σ_i (25)	σ_r (25)	σ_r^- (25)	σ_p° (23)	σ_m° (23)
$N(CH_3)_2$	- 0,83	- 0,25					- 0,44	- 0,15
NH_2	- 0,66	- 0,16		0,10	- 0,76		- 0,38	- 0,14
OH	- 0,37	0,121		0,25	- 0,60		- 0,13	0,04
OCH_3	- 0,268	0,115	- 0,39	0,25	- 0,51		- 0,12	0,13
CH_3	- 0,170	- 0,069	- 0,17	- 0,05	- 0,11		- 0,15	- 0,07
F	0,062	0,337		0,52	- 0,44		0,17	0,35
Cl	0,227	0,373	0,20	0,47	- 0,24		0,27	0,37
Br	0,232	0,391	0,21	0,45	- 0,22		0,26	0,38
$OCHOCH_3$	0,31	0,39		0,39	- 0,09			
$COCH_3$	0,502	0,376		0,28	0,15	0,60	0,46	0,34
CF_3	0,54	0,43		0,41	0,09			
CO_2R	0,45	0,37		0,32	0,11	0,36	0,46	0,36
CN	0,66	0,56		0,58	0,10	0,41	0,69	0,62
NO_2	0,778	0,71	0,80	0,63	0,16	0,64	0,82	0,70

CHAPITRE I

RELATION ENTRE DEPLACEMENT CHIMIQUE ET REPARTITION DE CHARGE ELECTRONIQUE

La position d'un signal dans un spectre de R.M.N. dépend du vecteur champ local $\overrightarrow{H_{loc}}$ auquel sont soumis les noyaux responsables de ce signal. Par suite du diamagnétisme de la molécule le champ appliqué H_o induit un champ accessoire H' à l'endroit considéré et l'on a

$$\overrightarrow{H_{loc}} = \overrightarrow{H_o} + \overrightarrow{H'}$$

Ce champ accessoire, du fait de son origine, est proportionnel au champ appliqué H_o

$$\overrightarrow{H'} = - \varepsilon_N \overrightarrow{H_o}$$

la constante de proportionnalité ε_N est indépendante du champ principal $\overrightarrow{H_o}$, mais dépend de l'environnement électronique du noyau N considéré ; cette constante est appelée constante d'écran ou constante de blindage.

Une relation simple s'établit alors entre le déplacement chimique δ d'un proton et sa constante d'écran ε_N

$$\delta = H_o (I - \varepsilon_N)$$

Cette constante de blindage caractéristique de l'environnement électronique du noyau N peut être reliée à différentes grandeurs électriques et énergétiques par l'équation de Ramsey (26,27) :

$$\varepsilon_N = \left(e^2/3mc^2\right) \; V(o) - \left(4/3 \; \Delta E\right)\left[0\left|\sum_j \overset{\circ}{m}_j \left(\overset{\circ}{m}_k / r_k^3\right)\right|0\right]$$

ou V (o) est le potentiel électrostatique produit au noyau N par tous les électrons de la molécule,

ΔE l'énergie d'excitation électronique moyenne,

$\overset{\circ}{m}_j$ le moment angulaire de l'électron j autour du centre du noyau pris comme origine,

e, m, r la charge, la masse, le rayon de l'électron,

c la vitesse de la lumière.

Malheureusement la complexité de cette relation rend son application difficile dans la majorité des molécules.

En vue de simplifier cette équation McCONNEL et POPLE (28,29) ont tenté d'analyser les différents facteurs intervenant dans l'expression de ε_N et l'ont décomposée en deux groupes de termes, l'un proportionnel à la charge effective du noyau et l'autre dépendant des diverses anisotropies magnétiques :

$$\varepsilon_N = \varepsilon_{ed} + \varepsilon_{ep} + \varepsilon_{an}$$

où ε_{ed} est un terme proportionnel à la densité électronique de l'atome portant le proton N,

ε_{ep} un terme paramagnétique comprenant l'influence des électrons entourant le noyau,

ε_{an} un terme de blindage à longue distance dû aux différents groupes anisotropes de la molécule.

L'étude de l'effet des substituants dans des dérivés du type CH_3X, CH_3CH_2X, $CH_3CH_2CH_2X$, $(CH_3)_2$ CHX (30) a permis de montrer que l'influence du terme d'anisotropie diamagnétique sur les déplacements chimiques des protons méthyliques et méthyléniques est relativement faible comparéeà celle due au pouvoir électrodonneur ou attracteur du substituant X. En particulier la linéarité presque parfaite observée dans la corrélation des déplacements chimiques du méthyle avec les électronégativités des halogènes, pour les halogénures de méthane, exclut toute contribution importante des termes ε_{ep} et ε_{an} à la constante d'écran ε_N.

Cette analyse de la constante de blindage des protons d'une molécule aliphatique, donc de leur déplacement chimique, permet d'expliquer les corrélations linéaires analogues observées par d'autres auteurs (31, 32, 33, 34, 35).

Une étude parallèle sur des dérivés aromatiques, en particulier benzéniques, semblait intéressante. En effet le noyau benzénique possède à lui seul une forte anisotropie diamagnétique due à la circulation des électrons π soumis au champ magnétique H_o (36). D'autre part, l'influence d'un substituant sur la densité de charge en un point quelconque du noyau peut être caractérisée d'une façon précise par la constante de Hammett, générale ou modifiée par Taft, de ce groupement (Cf. note précédente).

La première étude de ce type a été entreprise par GUTOWSKY et ses Coll. (37) sur des dérivés du fluorobenzène. Ils observaient une corrélation linéaire grossière entre les constantes de Hammett σ des substituants et les différences entre les déplacements chimiques δ des signaux F^{19} des fluorobenzènes substitués et du fluorobenzène pris comme référence. Cette relation linéaire confirme la nature électronique de l'effet des substituants sur la réactivité d'un hydrocarbure benzénique et montre que, comme dans le cas de composés aliphatiques, les contributions magnétiques à la constante de blindage ε_N peuvent être négligées, tout au moins en première approximation. L'analogie de comportement de composés aliphatiques et aromatiques, malgré la forte anisotropie diamagnétique de ces derniers, a d'ailleurs été prouvée récemment par la comparaison des déplacements chimiques des protons de chlorobenzènes substitués à ceux des méthyles de méthanes substitués (38).

Les résultats de GUTOWSKY et Coll. (37) furent repris par TAFT et ses collaborateurs qui améliorèrent la corrélation précédente en utilisant une combinaison linéaire des σ_i et σ_r (39) ou des σ_i et σ_r° (23, 13).

Une telle étude pouvait être également entreprise sur des dérivés benzéniques monosubstitués ; la comparaison des spectres des parties aromatiques des benzènes substitués à celui du benzène lui-même devait conduire à des résultats analogues. CORIO et DAILEY (40) se heurtèrent à de grosses difficultés d'interprétation :

les spectres de dérivés benzéniques monosubstitués sont du type AB_2C_2 ou AB_2X_2 et se composent, en général, d'une centaine de signaux, ce qui rend leur interprétation approximative. Simultanément, BOTHNER-BY et GLICK en attribuant le signal le plus intense du spectre AB_2C_2 au proton en para du substituant, obtinrent également une corrélation linéaire approchée entre le déplacement chimique et les constantes de Hammett (41, 42). Une étude analogue devait conduire CHARTON-KOECHLIN et LEROY à des conclusions identiques (43).

Pour éviter les difficultés d'interprétation rencontrées par les auteurs précédents, FRASER utilisa des 2,6-xylènes substitués en I (44). La partie aromatique des spectres de ces produits est du type AB_2, ce qui rend l'analyse beaucoup plus simple. Malheureusement, les deux méthyles en ortho du substituant étudié empêchent, par leurs interactions stériques, la mesure de l'effet d'un substituant "libre".

Pour éviter cet inconvénient et les interprétations approximatives des spectres, DIEHL, après avoir établi l'additivité de l'effet de deux substituants sur un même noyau, obtint, par recoupements, une table d' "effets des substituants" (45). La corrélation entre ces effets et les constantes de Hammett est également grossièrement linéaire.

Finalement nous mentionnerons encore l'étude de dérivés benzéniques monosubstitués de SPIESECKE et SCHNEIDER (46). Pour obtenir une attribution, sans ambiguité, des signaux correspondants aux

différents protons, ils utilisèrent les dérivés deutérés en 3,5 et 2,4,6 pour chaque produit. La corrélation linéaire obtenue entre les déplacements chimiques et les constantes de Hammet σ ou σ_i et σ_r est approximative pour les positions para, mais n'est pas apparente pour les protons méta. Des résultats analogues sont obtenus en utilisant les déplacements chimiques mesurés par résonance de l'isotope 13 des carbones du cycle benzénique.

Nous avons pensé reprendre cette étude en éliminant tous les effets secondaires pouvant intervenir sur les déplacements chimiques, notamment en tenant compte des effets de solvant que de nombreux auteurs avaient négligéset qui, comme nous le montrerons par la suite, sont souvent très appréciables.

D'autre part pour éviter les interprétations complexes et souvent arbitraires de spectres compliqués, nous avons choisi d'étudier l'influence des substituants sur le déplacement chimique des groupements $-CH_3$, $-OCH_3$, $-N(CH_3)_2$, $-COCH_3$, CO_2CH_3 de toluènes, d'anisoles, de N,N-diméthylanilines, d'acétophénones et de benzoates de méthyle substitués en ortho, méta et para.

Tous ces groupements fonctionnels donnent un signal fin et intense dans une région bien déterminée du spectre. Quelques résultats concernant des toluènes substitués étaient déjà indiqués et brièvement discutés par JACKMAN (47).

Après l'obtention de la quasi-totalité de nos résultats dans la

série méthoxylée et leur diffusion sous forme semi-publique (48) une étude analogue, relative à une série plus limitée d'anisoles et de phénétoles substitués, a été publiée par HEATHCOCK (49). La corrélation entre les déplacements chimiques des méthoxyles et les constantes de Hammett des substituants est approchée et, pour de nombreux points, les écarts à la linéarité sont très nettement supérieurs aux erreurs expérimentales. Il faut pourtant remarquer que ces mesures ont été faites sur des solutions relativement concentrées (10 % dans CCl_4) sans tenir compte des interactions entre les molécules aromatiques. La gamme des substituants étudiés par cet auteur est de plus incomplète : aucun groupement plus électrodonneur que le méthoxyle n'a été envisagé. Ces limitations justifiaient donc, malgré tout, la poursuite de nos mesures.

Une étude plus exhaustive, quant à l'éventail des substituants considérés, a été publiée à la même époque par KLINCK et STOTHERS (50). Le "substituant de référence" utilisé par ces auteurs est le proton aldéhydique d'une série de benzaldéhydes substituées. Ils observent également une corrélation linéaire très grossière entre les σ et les déplacements chimiques, corrélation qui ne s'améliore pas en utilisant une combinaison linéaire de σ_i et σ_r.

Les variations de la distribution électronique de l'état fondamental d'un noyau benzénique se transmettent le long d'une chaîne acétylénique. Le blindage du proton acétylénique de phénylacétylènes substitués dépend donc de la nature et de la position du substituant

et le déplacement chimique de ce proton varie linéairement en fonction des σ_i et σ_r (51). La corrélation obtenue est très bonne pour les substituants électrodonneurs (de NH_2 à Br) mais, malheureusement, un seul groupement électronégatif (NO_2) a été considéré et le point représentatif correspondant est

Nous comparerons les résultats que nous avons obtenus dans nos différentes séries à ceux des auteurs cités précédemment (13, 37, 39 à 51) en essayant de dégager des règles sur la transmission des effets électroniques à travers les liaisons C-H, C-F, $C-CH_3$, $C-O-CH_3$, $C-N-(CH_3)_2$, $C-CO-O-CH_3$, C-CO-H, $C-CO-CH_3$, $C-C\equiv C-H$.

D'autre part, nous tenterons d'interpréter les corrélations approximatives que nous observons également dans nos séries entre les déplacements chimiques et les constantes de Hammett.

Fig. A

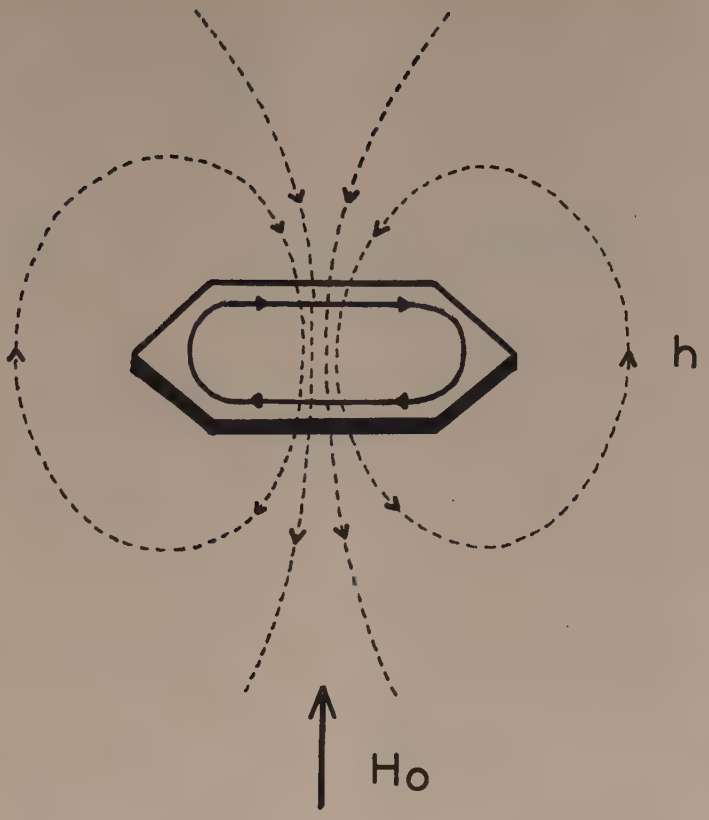


Fig. B1

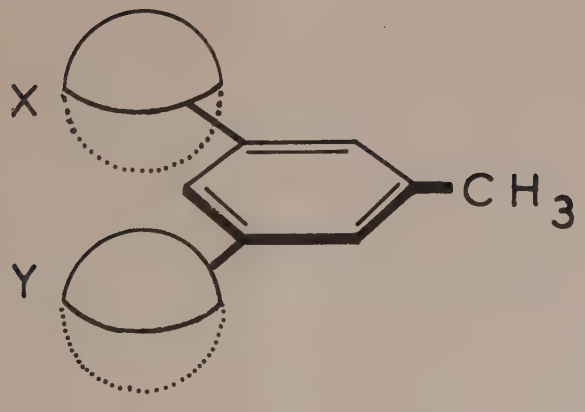
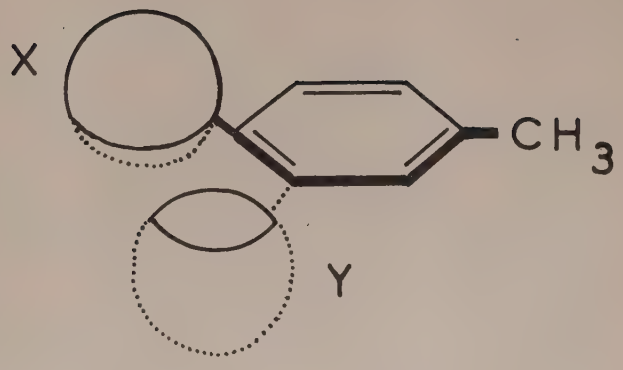


Fig. B2



CHAPITRE II

EFFET DE SOLVANT. METHODE DE MESURE

Pauling (52) suggéra le premier que la forte anisotropie diamagnétique des hydrocarbures aromatiques pouvait être attribuée aux courants induits dans leurs systèmes d'électrons π. En effet, le nuage d'électrons π d'un noyau benzénique peut être assimilé à une spire de courant qui, lorsque la molécule est soumise à un champ magnétique H_o, crée par sa circulation un champ magnétique secondaire h opposé au champ inducteur H_o suivant les lois de LAPLACE (53). Cf. figure A p. 18 bis.

Ce champ secondaire a tendance à augmenter le champ principal H_o dans le plan du cycle et à le diminuer au-dessus et au-dessous de ce plan. Il agit donc d'une part sur les protons de la molécule envisagée, qui de ce fait sortent à champ plus élevé que les protons aliphatiques (54) et d'autre part, sur les protons des molécules voisines suffisamment proches. La proximité de molécules aromatiques en solution dans un solvant aliphatique étant fonction de la concentration, on doit s'attendre à observer des variations de déplacement chimique pour les différents signaux avec la dilution. C'est ainsi que le pic des protons du benzène est déplacé de 0,34 p.p.m. lorsque l'on passe du benzène pur à une solution infiniment diluée de benzène dans l'hexane (55). La première

étude systématique de cet effet date de 1960 (56) et a été reprise par DIEHL qui arrive à dégager les diverses contributions à l'effet de solvant de l'acétone et du benzène sur des dérivés benzéniques substitués (57).

Pour l'anisole lui-même, nous avons mesuré un déplacement de - 0,7 Hz. vers les champs élevés, pour la bande $-OCH_3$, entre la concentration habituelle de prise de spectre et la valeur limite à haute dilution. L'effet global des substituants se traduisant, comme on le verra par la suite, par une variation de déplacement chimique généralement inférieure à 10 Hz., négliger l'effet de solvant nous aurait conduit à des erreurs systématiques atteignant 10 % sur toutes nos mesures.

Méthode de mesure

. Un spectre a été mesuré pour chaque produit dans des conditions normales de concentration et d'étendue des mesures (1 cm/10 Hz.). Le tableau I rassemble les résultats de ces déterminations exprimés en déplacements chimiques par rapport au tétraméthylsilane, étalon interne.

Pour l'étude comparative proprement dite nous avons cherché à obtenir le maximum de précision de la façon suivante :

- d'une part, les dérivés non substitués des différentes séries (anisole, toluène, ...) ont été choisis eux-mêmes comme étalons internes par rapport auxquels les déplacements ont été évalués,
- d'autre part, les effets de solvant ont été compensés par extrapolation à dilution infinie.

Le mode opératoire suivant a été utilisé :

Le spectre est mesuré sur un mélange à peu près équimoléculaire (10^{-4} Mole environ) du produit à étudier et de l'étalon (dérivé non substitué des différentes séries) dans des quantités croissantes de solvant (en général 0,3 - 0,6 - 1 et 3 ml de CCl_4). L'enregistrement est fait dans les conditions extrêmes d'étalement (1 cm/1 Hz) et de lenteur (1 s/1 Hz).

Pour chaque concentration nous avons mesuré l'écart $\Delta\delta$ (en Hz) entre les deux pics correspondants aux groupements $C\text{-}CH_3$, $C\text{-}OCH_3$, $C\text{-}N(CH_3)_2$, $C\text{-}COCH_3$ et $C\text{-}CO_2CH_3$ du produit étudié et de l'étalon. Pour éviter toute ambiguité sur l'attribution des deux pics, les solutions ne sont pas choisies rigoureusement équimoléculaires. Les écarts $\Delta\delta$ sont portés sur une courbe, en fonction de la dilution ; dans tous les cas une asymptote apparaît aux fortes dilutions. Nous appellerons $\Delta\delta_o$ le déplacement ainsi rapporté à une concentration nulle.

Les résultats de ces mesures sont également consignés dans le tableau I ; nous estimons l'incertitude absolue commise sur $\Delta\delta_o$ à 0,3 Hz environ. Un signe négatif pour $\Delta\delta_o$ signifie que le produit donne un signal à champ plus élevé que celui de l'étalon. La figure 1 représente les variations du déplacement chimique $\Delta\delta$ en fonction de la dilution, pour trois exemples choisis arbitrairement, parmi le grand nombre de substances étudiées. On constate que ces variations sont imprévisibles et que chaque substance est un cas particulier. Cette variation de l'écart entre les deux signaux du produit étudié et du produit de référence, est en réalité un effet d'ensemble : chacun de ces deux signaux varie, en

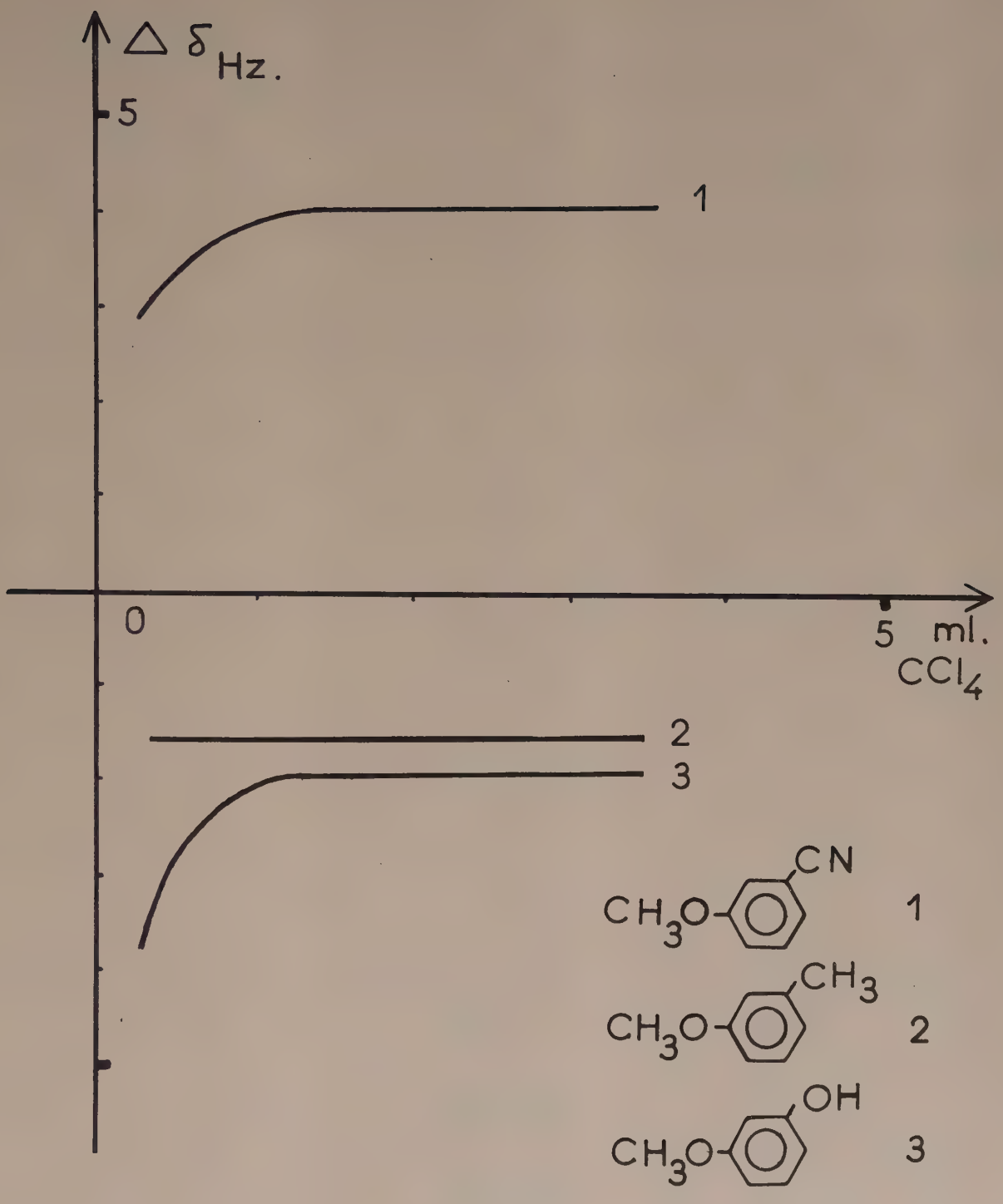


Fig.1

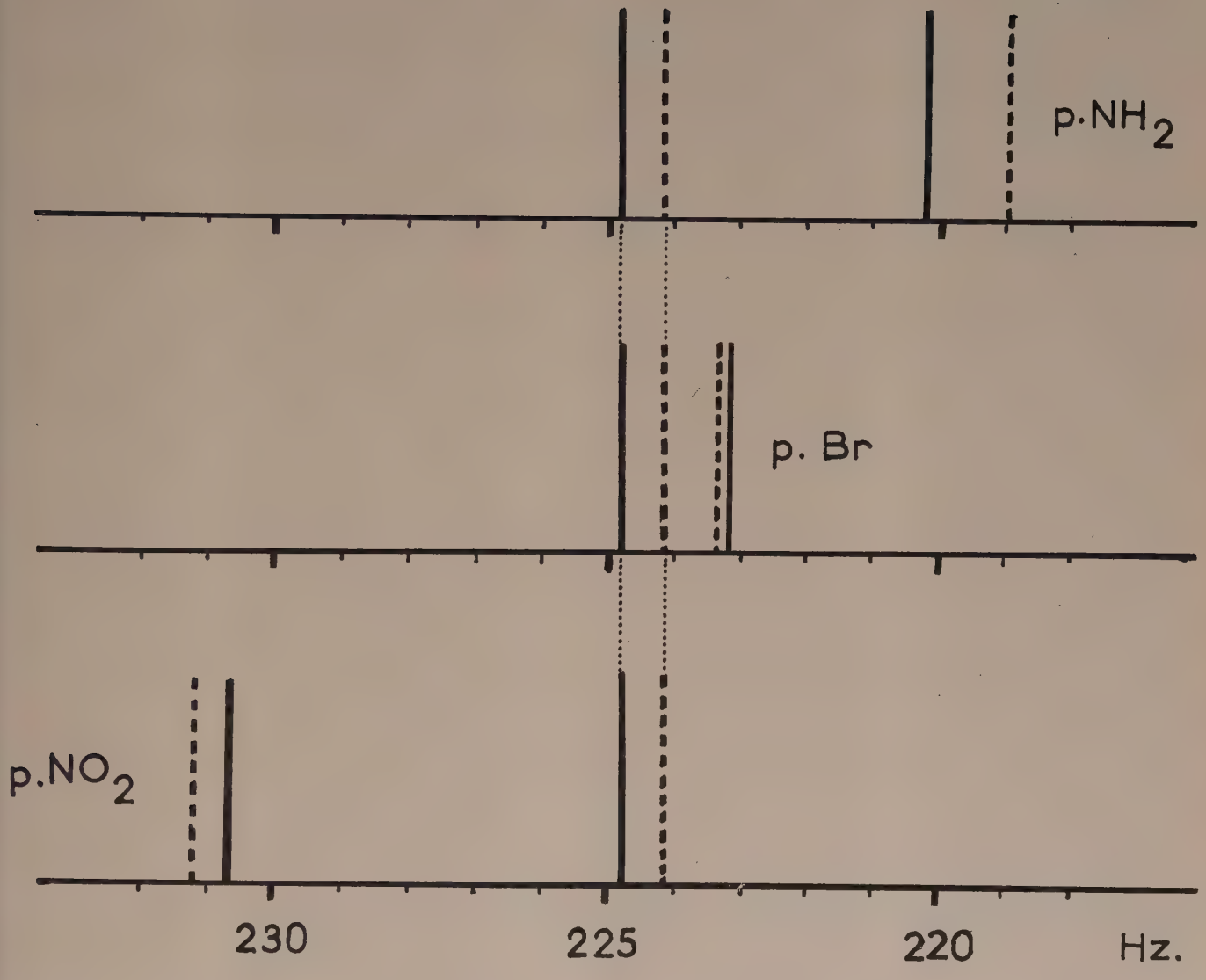


Fig. 2

effet, d'une façon indépendante et ce que l'on observe est la résultante de ces deux variations. La figure représente l'ensemble des deux pics -OCH_3 dans les spectres de dilution de la p.anisidine, du p.bromoanisole et du p.nitroanisole à deux concentrations différentes : les traits pleins correspondants aux solutions habituelles et les traits pointillés aux valeurs limites à haute dilution.

Tableau I

Un signe négatif pour $\Delta\delta_o$ signifie que le produit donne un signal à champ plus élevé que celui de l'étalon.

Les protons aromatiques sortent soit en un pic unique (p.u.), soit en un massif dont nous indiquons la position du pic le plus intense, soit en un système A_2B_2 (4 nombres).

Substituant	σ Hammett	Protons aromatiques Hz	δ référence Hz	$\Delta\delta_o$ Hz	Divers Hz
1) Dérivés para substitués de l'anisole					
H	0,00	413	224	0,0	
$N(CH_3)_2$	- 0,83	400 p.u.	221,5	- 4,3	$N(CH_3)_2$: 169
NH_2	- 0,66	395	220,5	- 5,2	NH_2 : 192,5
OH	- 0,37	401 p.u.	223,0	- 3,8	OH : 332
OCH_3	- 0,268	404 p.u.	222,0	- 3,2	
CH_3	- 0,170	396, 405 415,424	221,5	- 2,4	CH_3 : 135,5
F	0,062	408	224,5	- 1,2	
Cl	0,227	400, 409 427,436	224,3	- 0,4	
Br	0,232	399,408 436,445	224,6	- 0,8	
$OCHOCH_3$	0,31	401, 410 **413, 422**	**224,5**	**0,0**	$OCOCH_3$: 224,5
CHO		412, 421 **461, 470**	**230,2**	**6,2**	CHO : 591
CO_2R	0,45	407, 416 **474, 483**	**230,2**	**4,5**	CO_2CH_3 : 230,2
$COCH_3$	0,502	407, 416 467, 476	230,0	4,6	$COCH_3$: 147
CF_3	0,54	408, 417 445,454	228	4,4	
CN	0,66	413, 424 450, 459	232	4,6	
NO_2	0,778	412, 422 486, 496	234,5	7,1	
$NHCOCH_3$ $(CDCl_3)$	0,00	407, 416 442, 451	227,0		$COCH_3$: 127 NH : 487
2) Dérivés méta substitués de l'anisole					
$N(CH_3)_2$	- 0,28	367	224,0	- 2,2	$N(CH_3)_2$: 175
NH_2	- 0,16	364	221,5	- 3,8	NH_2 : 207
OH	0,121	378	223,5	- 1,9	OH : 325
OCH_3	0,115	380	225,0	- 1,3	
CH_3	- 0,069	399	223,5	- 1,6	CH_3 : 139
Cl	0,373	401	219	0,8	
CO_2R	0,37	452	231,5	4,6	CO_2CH_3 : 233
CF_3	0,43	424	229,0	4,5	
CN	0,56	438	230,0	4,1	
NO_2	0,710	414	**235,0**	**8,2**	
$NHCOCH_3$ $(CDCl_3)$	0,21	437	**227,0**		$COCH_3$: 130

3) Dérivés ortho substitués de l'anisole

$N(CH_3)_2$		407 p.u.	229,5	3,3	$N(CH_3)_2$: 164,5
NH_2		399	229,5	1,7	NH_2 : 215
OCH_3	- 0,39	405	227,0	1,2	
CH_3	- 0,17	418	227,5	2,0	CH_3 : 131,5
Cl	0,20	414	231,5	5,8	
CN		422	237,0	10,2	
NO_2	0,80	427	237,0	10,6	
$COCH_3$		416	235,0		$COCH_3$: 151

4) Dérivés para substitués du toluène

H	0,00	425 p.u.	140,5		
$N(CH_3)_2$	- 0,83	386, 394 410, 418	135,5	- 7,6	$N(CH_3)_2$: 172
NH_2	- 0,66	380, 388 405, 413	132,5	- 8,6	NH_2 : 197,5
OH	- 0,37	394, 402 413, 421	136,5	- 5,4	OH : 323
OCH_3	- 0,268	396, 405 415, 424	135,5	- 4,7	OCH_3 : 221,5
CH_3	- 0,170	415,5 p.u.	135,0	- 3,4	
Cl	0,227	416, 424 427, 435	139	- 0,5	
Br	0,232	414, 422 435, 443	138	- 2,2	
CO_2CH_3	0,45	427, 435 469, 477	142,5	3,9	CO_2CH_3 : 230
CN	0,66	429, 437 447, 455	145,5	5,6	
NO_2	0,778	432, 440 480, 488	148,5	8,2	
SO_2-N_3		437, 445,5 463,5, 472	149	9	
CH_2OH		424,5 p.u.	140		CH_2 : 267 OH : 170

5) Dérivés méta substitués du toluène

$N(CH_3)_2$	- 0,28	385	133,5	- 4,0	$N(CH_3)_2$: 171,5
NH_2	- 0,16	381	133,5	- 7,3	NH_2 : 201
OH	0,121	396	136	- 3,3	OH : 326
OCH_3	0,115	399	139	- 2,0	OCH_3 : 223,5
CH_3	-0,069	415	136,5	- 3,0	
Br	0,391	435	139	0,0	
CO_2CH_3	0,37	438	144	3,9	CO_2CH_3 : 231
CN	0,56	441	144	4,0	
NO_2	0,710	447	148	9,4	

6) Dérivés para substitués de la N,N-diméthylaniline

H	0,00	400		172			
$N(CH_3)_2$	- 0,83	394 p.u.		165	- 7,7		
NH_2	- 0,66	388 p.u.		164	- 9,5	NH_2 : 184	
OCH_3	- 0,268	400 p.u.		169	- 6,2	OCH_3 : 221,5	
CH_3	- 0,170	386, 394	410, 418	172	- 3,2	CH_3 : 135,5	
Cl	0,227	390, 399	423,5, 432,5	174	0,5		
CO_2CH_3	0,45	386, 395,5	461, 469,5	178,5	6,8	CO_2CH_3 : 225	
NO_2	0,778	386, 396	476, 486	184	10,5		

7) Dérivés méta substitués de la N,N-diméthylaniline

CH_3	- 0,069	486	171,5	- 1,2	CH_3 : 133,5	
OCH_3	0,115	365	175	- 0,5	OCH_3 : 224	
NO_2	0,710	448	182,5	8		

8) Dérivés para substitués du benzoate de méthyle

H	0,00	448		232			
$N(CH_3)_2$	- 0,83	386, 395,5	461, 469,5	225	- 5,1	$N(CH_3)_2$: 178,5	
NH_2	- 0,66	389, 398	463, 472	229	- 5,1	NH_2 : 240	
OCH_3	- 0,268	407, 416	474, 483	230,2	- 2,8	OCH_3 : 230,2	
CH_3	- 0,170	427, 435	469, 477	230	- 2,0	CH_3 : 142,5	
Br	0,232	454, 463	474, 483	236	- 0,5		
CO_2CH_3	0,45	483 p.u.		235	1,9		
NO_2	0,778	492 p.u.		237	5,4		

Dérivés para substitués de l'acétophénone

H	0,00	450		152			
NH_2 ($CDCl_3$)	- 0,66	395, 403,5	465, 473,5	150	- 8	NH_2 : 250	
OH ($CTCl_3$)	- 0,37	413, 422	471, 480	155,5	- 4,2		
CH_3	- 0,170	428, 436,5	464,5, 473	148,5	- 2,4	CH_3 : 144	
Br	0,232	449, 458	464, 473	150	- 1		
NO_2	0,778	480, 489	495,5, 504,5	158,5	5,4		

CHAPITRE III

COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS DANS LES DIFFERENTES SERIES

I. Dérivés para substitués

Nous avons reporté dans le tableau II les différentes valeurs expérimentales de $\Delta\delta_o$:

- d'une part celles qui découlent de nos mesures dans les séries du toluène, de l'anisole, de la N,N-diméthylaniline, de l'acétophénone et du benzoate de méthyle,

- d'autre part celles relatives à l'isotope 13 du carbone (46), à l'hydrogène (46, 40, 44), au fluor (37), aux groupements C-CHO (50), C-OCH_3 (49), C-OCH_2CH_3 (49), et C-C $\equiv$ CH (51).

Pour assurer une homogénéité à ce tableau nous avons été obligés dans certains cas de changer les signes ou de transformer en Hz les valeurs indiquées en p.p.m. par les auteurs ; ces modifications sont indiquées dans chaque colonne à côté du numéro de la référence par les indications "signe" ou "p.p.m.". Pour chaque série de mesure nous avons également indiqué les fréquences d'enregistrement des spectres.

L'effet d'un substituant se ressent, d'une façon analogue, au niveau du carbone 13 ou de l'hydrogène en para : la corrélation entre les $\Delta\delta$ relatifs à ces deux séries est excellente (46).

TABLEAU II

Substituants	Hammett σ	CH_3	OCH_3	$N(CH_3)_2$	CO_2CH_3	$COCH_3$	C 13 (46) p.p.m signe 15,1 MHz	H (48) signe 60 MHz	H (40) 30 MHz	H (44) 60 MHz	OCH_3 (49) p.p.m signe 60 MHz	OCH_2CH_3 (49) p.p.m signe 60 MHz	CHO (50) p.p.m 60 MHz	C≡C-H (51) p.p.m signe 60MHz	F (37) p.p.m 25,5 MHz
$N(CH_3)_2$	- 0,83	- 7,6	-4,3	-7,7	-5,1		-178	-36,9	-15	26		-3	-18,5		-43
NH_2	- 0,66	- 8,6	- 5,2	- 9,5	- 5,1	- 8	144	- 37,5	- 23	47,2				- 9,9	-37,2
OH	- 0,37	- 5,4	- 3,8			- 4,2			- 11,1	39,0			- 9,6		- 27
OCH_3	- 0,268	- 4,7	- 3,2	- 6,2	- 2,8		- 121	- 22	- 6,9	29	- 5,4		- 9	- 5,3	- 29,1
CH_3	- 0,170	- 3,4	- 2,4	- 3,2	- 2	- 2,4	- 42,3		- 3		- 2,4	- 0,6	- 4,2	- 2,8	- 14,3
F	0,062		- 1,2				- 66,5	- 13		26,5			- 2,4	- 0,12	- 16,3
Cl	0,227	- 0,5	- 0,4	0,5			- 30,2	- 7	0		- 1,2		- 1,2	4,45	- 6,1
Br	0,232	- 2,2	- 0,8			- 1	- 15,1	- 1,8	0	16,8	- 1,2			5	- 5,9
$OCOCH_3$	0,31		0,0												
CHO			6,2				91	16,5	22		7,8				
CO_2R	0,45	3,9	4,5	6,8					19	7,0	7,2				17,6
$COCH_3$	O,502		4,6				63,5		19						
CF_3	0,54		4,4												
CN	0,66	5,6	4,6						9	0,3	9,6		3,6		24,6
NO_2	0,778	8,2	7,1	10,5	5,4	5,4	91	20	29	5,2	10,8	6,6	9,6	20	27,6

Une semblable existe également entre ces valeurs et celles obtenues par GUTOWSKY et ses collaborateurs dans leur étude de fluorobenzènes substitués (37). Cette corrélation relative aux signaux du carbone lui-même ou d'atomes directement liés au noyau aromatique (H et F) peut être étendue à ceux des protons en α ($-CH_3$, $-CHO$), en β ($-OCH_3$, $-N(CH_3)_2$, $-C \equiv CH$, $-COCH_3$) et en γ du noyau ($-COOCH_3$, $-OCH_2CH_3$).

Les figures 3 et 4 illustrent ces proportionnalités :

- Sur la figure 3 nous avons représenté en abscisse les $\Delta\delta_o$ des toluènes et en ordonnée ceux des anisoles, N,N-diméthylanilines, acétophénones, phénétoles et benzoates de méthyle.

On constate que les points représentatifs des différents produits examinés s'alignent sur des droites de pentes variables suivant les séries. Les écarts à cette linéarité sont généralement inférieurs aux erreurs expérimentales ($\pm$ 0,6 Hz).

- La figure 4 représente les corrélations entre les $\Delta\delta_o$ des toluènes (en abscisse) et les $\Delta\delta$ d'autres séries citées dans la littérature. Les relations sont ici encore linéaires mais moins bonnes que dans le cas précédent : les spectres des produits considérés n'ont pas été pris dans les mêmes conditions de concentration et il faut admettre une erreur supérieure à $\pm$ 0,6 Hz.

Ces réciproques suggèrent que l'origine de ces divers déplacements est la même. En première analyse cette origine est à rechercher dans le caractère donneur ou accepteur

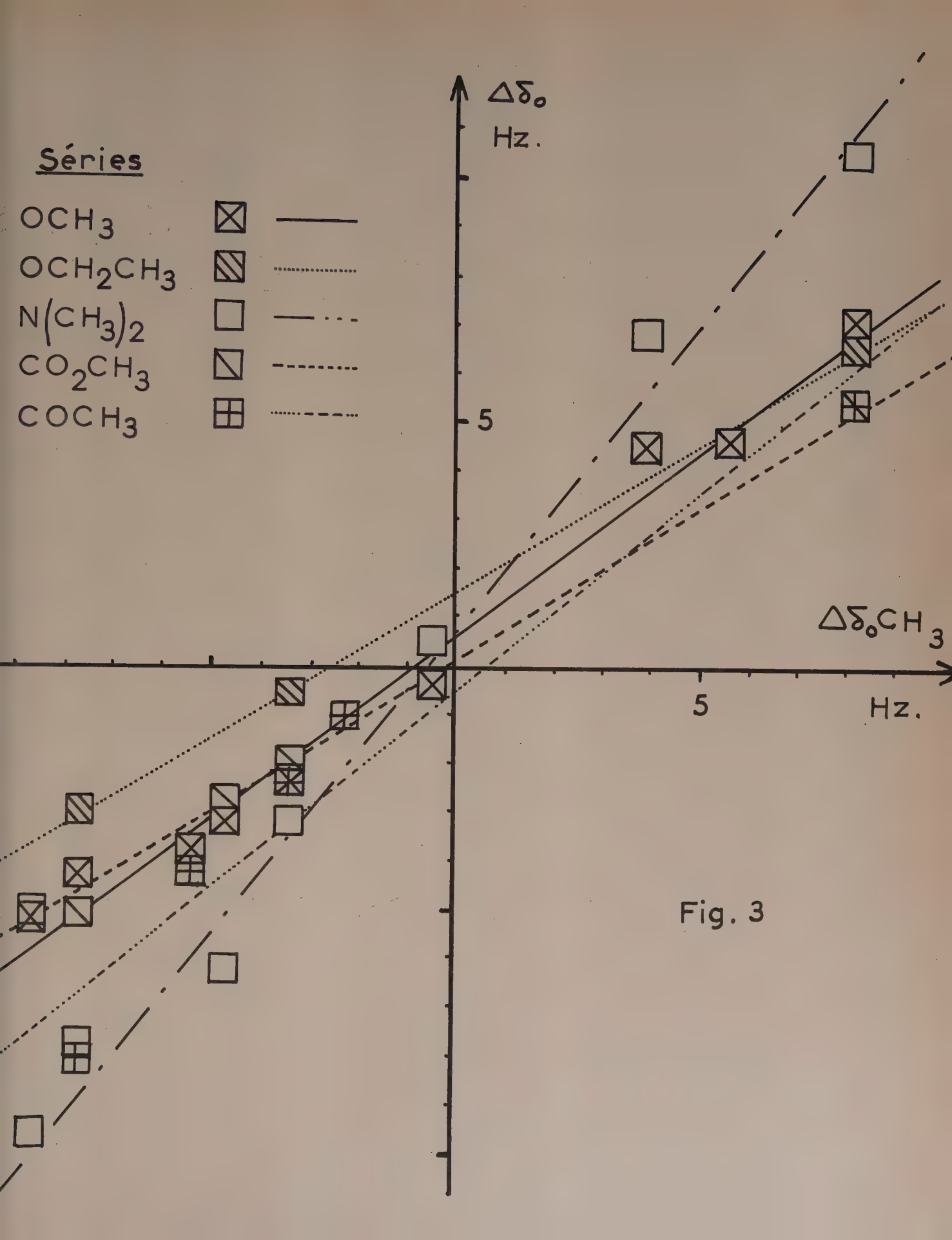


Fig. 3

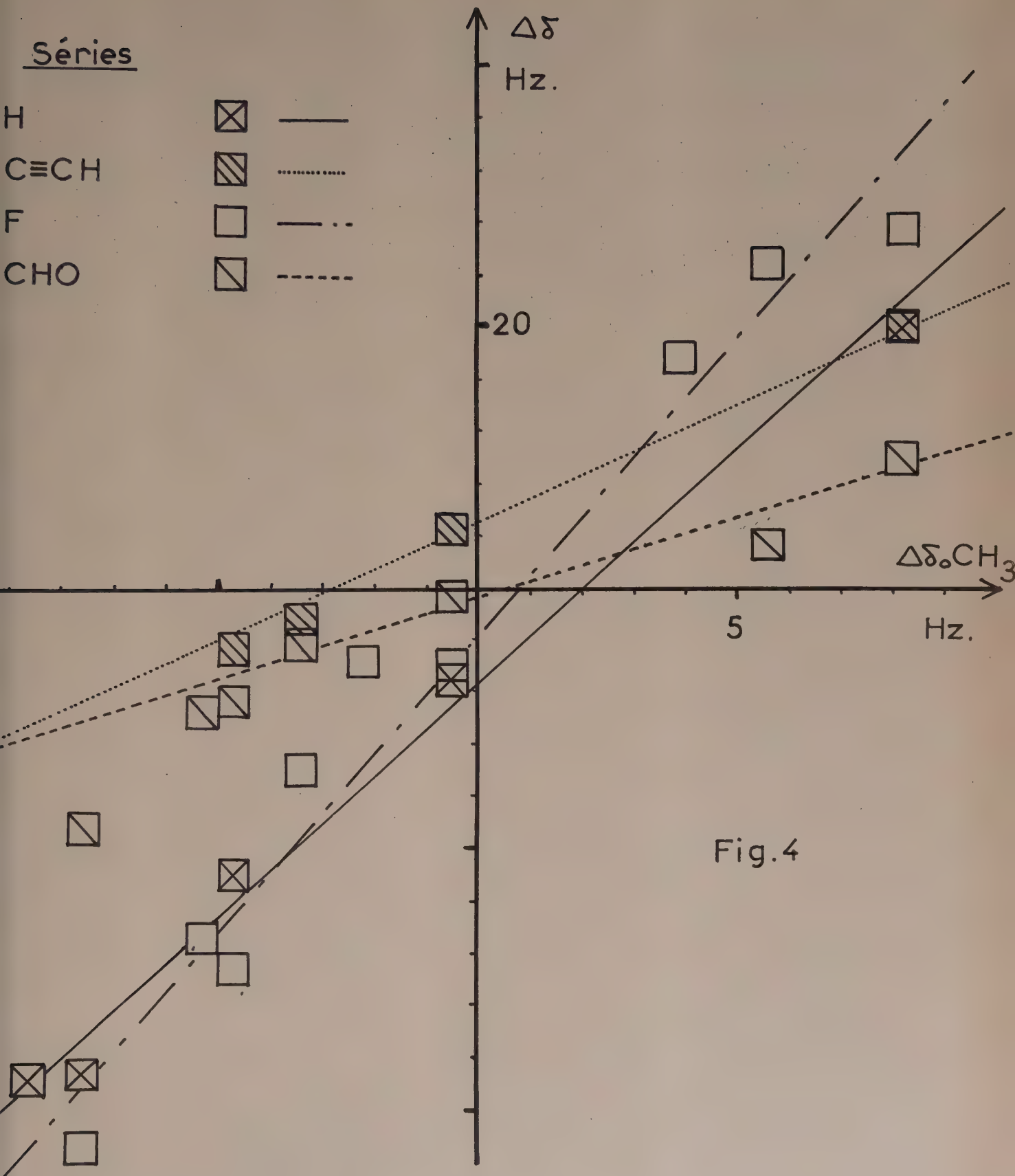


Fig.4

des divers substituants sur le noyau. Modifiant la densité électronique sur le noyau et sur les atomes reliant les protons dont on mesure le signal au cycle benzénique, ce caractère donneur ou accepteur modifie le blindage de ces atomes et par là même la position des signaux de résonance des protons envisagés. Un groupe donneur augmentera le blindage et conduira à une résonance à champ plus élevé donc à un déplacement chimique plus faible, ce qui est en accord avec nos observations.

Le noyau benzénique étant un système très conjugué transmettra bien ces effets électroniques, du moins, aux positions para, alors que la première liaison exocyclique n'ayant plus aucun caractère aromatique les diminuera fortement. La comparaison des déplacements chimiques $\Delta\delta$ observés d'une part sur le carbone du cycle (résonance de C^{13}) et d'autre part sur le proton directement lié à ce carbone peut donner une mesure de cet affaiblissement : les résultats de SCHNEIDER et SPIESECKE (46), Cf. tableau II, montrent en effet que l'influence d'un substituant est environ 5 fois plus faible sur le proton en para que sur le carbone correspondant.

L'amortissement de l'effet du substituant le long des autres liaisons exocycliques est ensuite beaucoup plus faible ; la comparaison des pentes des droites des figures 3 et 4 peut en donner une valeur moyenne grossière :

Série	Pente	% / C^{13}
C^{13}	17,5	100
H	3,5	20
F	4,6	26
CH_3	1	5,7
CHO	1,2	6,8
OCH_3	0,75	4,2
$N(CH_3)_2$	1,25	7,1
C CH	1,65	9,4
$COCH_3$	0,85	4,8
CO_2CH_3	0,66	3,8
OCH_2CH_3	0,57	3,3

D'après ce tableau on constate qu'un atome directement fixé sur le noyau ne perçoit qu'environ 20 % de l'effet du substituant transmis par le cycle sur le carbone en para, un atome en α que 6 %, en β que 4 % et en γ que 3 %. Ces valeurs ne sont évidemment qu'approchées. La distance entre le noyau benzénique et l'atome dont on mesure le signal de résonance n'est pas le seul facteur intervenant dans cet amortissement ; la structure électronique des atomes de la chaîne latérale qui transmet l'effet du substituant joue également un rôle important. C'est ainsi que l'on observe une meilleure transmission dans les N,N-diméthylanilines que dans les anisoles malgré l'équivalence géométrique approchée des protons méthyliques des deux séries. La liaison C-N, du fait de la plus grande électropositivité de

l'azote (58), sera plus polarisée que la liaison C-O et assurera ainsi une meilleure transmission.

Une remarque analogue peut être faite dans la comparaison des fluorobenzènes et benzènes substitués.

Dans le cas des phénylacétylènes ce sont les électrons π de la triple liaison qui, en se conjuguant avec le noyau benzénique, assureront une meilleure transmission que pour les anisoles.

La présence d'un groupement carbonyle sur la chaîne latérale (CHO, CO_2CH_3, $COCH_3$) favorise également cette transmission toutefois dans des proportions moindres ; mais, comme dans le cas des phénylacétylènes, la forte anisotropie diamagnétique des groupements carbonyles et acétyléniques intervient dans les mesures de $\Delta\delta_o$ et rend toute interprétation assez délicate.

2. Dérivés méta et ortho substitués

Nous avons porté dans les tableaux III et IV les différentes valeurs expérimentales de $\Delta\delta_o$: celles découlant de nos mesures et celles d'autres auteurs.

La figure 5 montre qu'il existe une bonne corrélation linéaire entre les valeurs obtenues dans les séries du toluène et de l'anisole. Une corrélation analogue n'existe pas, par contre, entre les déplacements chimiques de l'hydrogène et du carbone 13 (46)

Tableau III

Substituants	σ Hammet	CH_3	OCH_3	$N(CH_3)_2$	C^{13} (46) p.p.m. signe 15,1 MH_z	H (46) signe 60 MH_z	F (37) p.p.m. 25,5 MH_z	OCH_3 (49) p.p.m. signe 60 MH_z	OCH_2-CH_3 (49) p.p.m. signe 60 MH_z	CHO (50) p.p.m. 60 MH_z	C≡C-H (51) p.p.m. signe 60 MH_z
$N(CH_3)_2$	- 0,25	- 4,0	- 2,2		12,1	- 6					
NH_2	- 0,16	- 7,3	- 3,8		19,6	- 12,2	- 0,5		- 3		
OH	0,121	- 3,3	- 1,9				2,3			- 3	
OCH_3	0,115	- 2,0	- 1,3	- 0,5	13,6	- 2,4		- 1,8			0,72
CH_3	- 0,069	- 3,0	- 1,6	- 1,2	4,5		- 2,3	- 2,4	0	- 3,6	- 0,78
Cl	0,373		- 0,8		15,1	- 1,5	5,35			- 1,2	
Br	0,391	0,0			33,2	- 5,1	6,1			- 3	
CO_2R	0,37	3,0	4,6				2,7				
CF_3	0,43		4,5								
CN	0,56	4,0	4,1				7,65				
NO_2	0,71	9,4	8,2	8	12,1	12,5	8,4	10,8		8,4	13,9

Tableau IV

Substituants	OCH_3	C^{13} (46) p.p.m. signe 15,1 MH_z	H (46) signe 60 MH_z	F (37) p.p.m. 25,5 MH_z	OCH_3 (49) p.p.m. signe 60 MH_z	OCH_2CH_3 (49) p.p.m. signe 60 MH_z	CHO (50) p.p.m. 60 MH_z
$N(CH_3)_2$	3,3	- 237	- 36,0				
NH_2	1,7	- 187	- 45,3	- 59	0	0	
OCH_3	1,2	- 222	- 26	- 57		1,8	25,8
CH_3	2,0	4,5		- 12,7	- 0,6	1,2	13,2
Cl	5,8	2,4	1,2	- 6,9			29,4
CN	10,2			13,2			
NO_2	10,6	80	56,9	14,3	10,8		24,6

et la comparaison des résultats expérimentaux de la série du toluène à ceux des séries des fluorobenzènes et benzènes substitués (Fig. 6) ne conduit qu'à une linéarité très approximative et grossière. Pour expliquer cette divergence on peut supposer que la proximité des deux substituants dans les séries méta substituées rend ceux-ci beaucoup plus sensibles à leurs effets réciproques de champ et d'anisotropie diamagnétique. Une théorie du déplacement chimique des protons dans des benzènes substitués est d'ailleurs uniquement basée sur cet effet de champ (59).

L'analogie entre les structures électroniques des groupements méthyle et méthoxyle (les électrons libres de l'oxygène intervenant peu) comparée à la diversité de celles des groupements CH_3 -F et -H peut expliquer la linéarité observée dans la figure 5 et la mauvaise corrélation de la figure 6.

La proximité des substituants étant encore plus grande pour les dérivés disubstitués en ortho que pour les dérivés disubstitués en méta, l'effet de champ se fera encore plus sentir dans cette série. Les interactions électriques et magnétiques à travers l'espace entre un groupe méthoxyle et tous les autres substituants étant totalement différentes de celles d'un atome de fluor avec ces mêmes substituants, les divergences des points de la figure 7 par rapport à une relation linéaire étaient prévisibles.

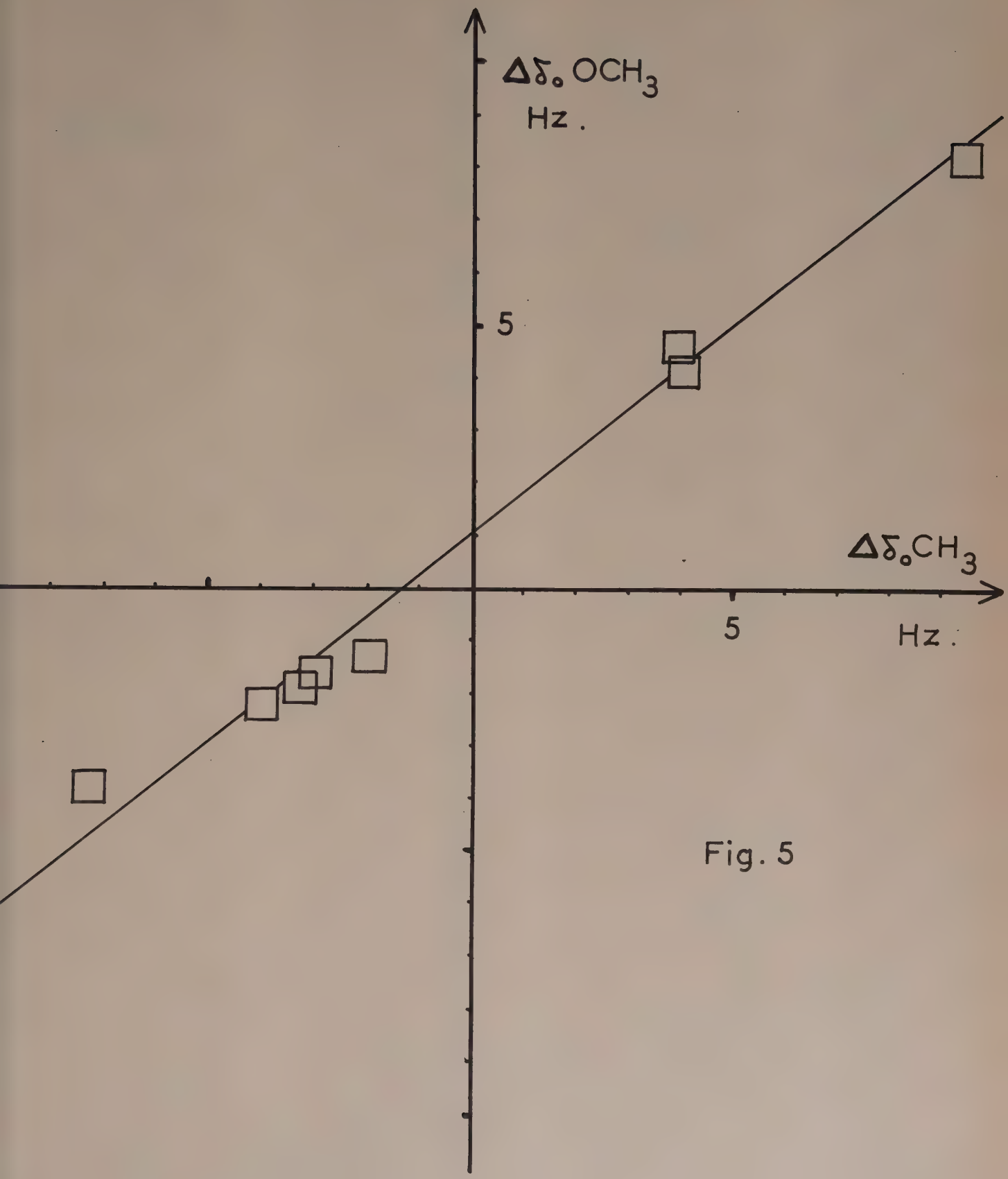


Fig. 5

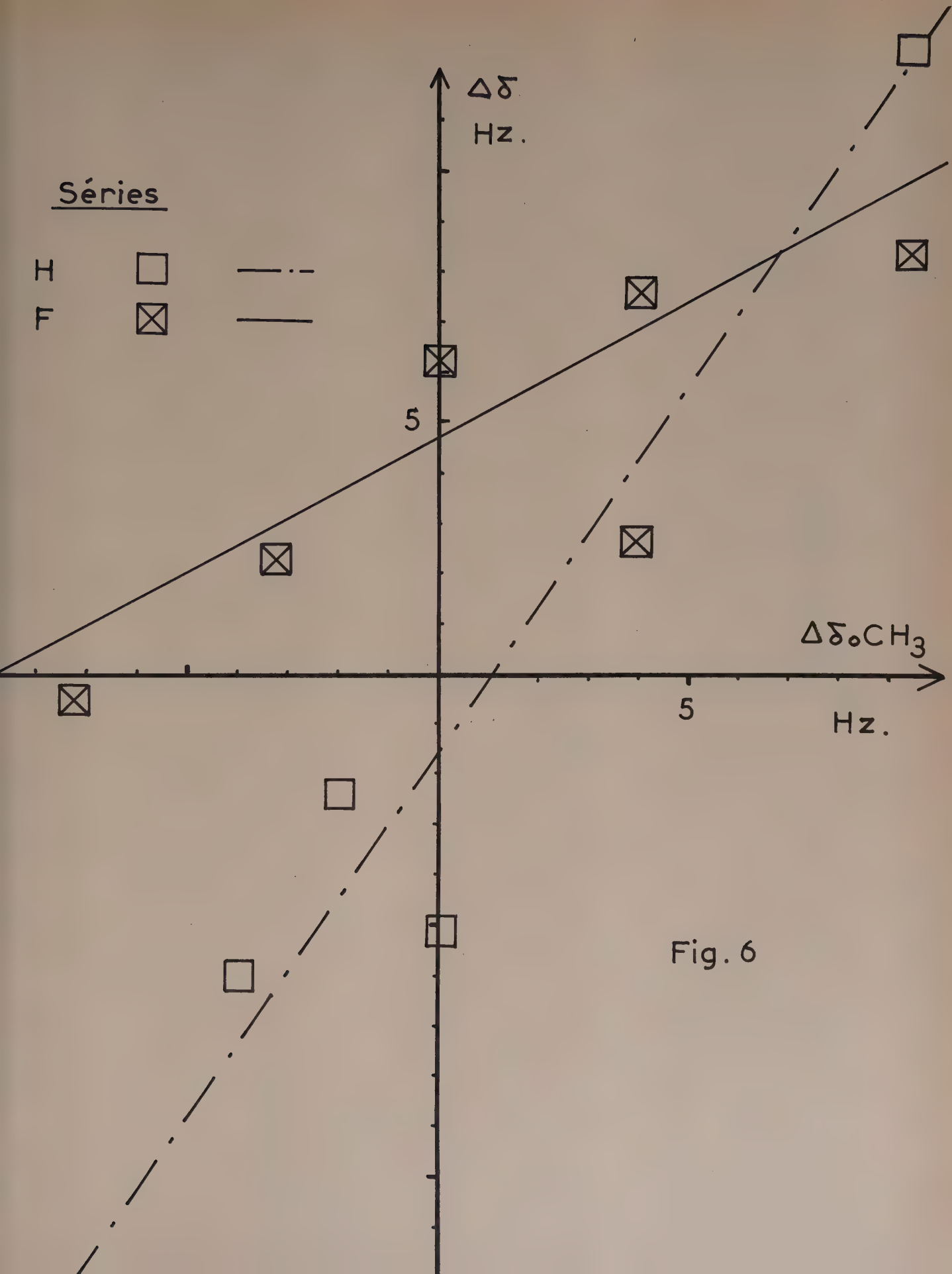


Fig. 6

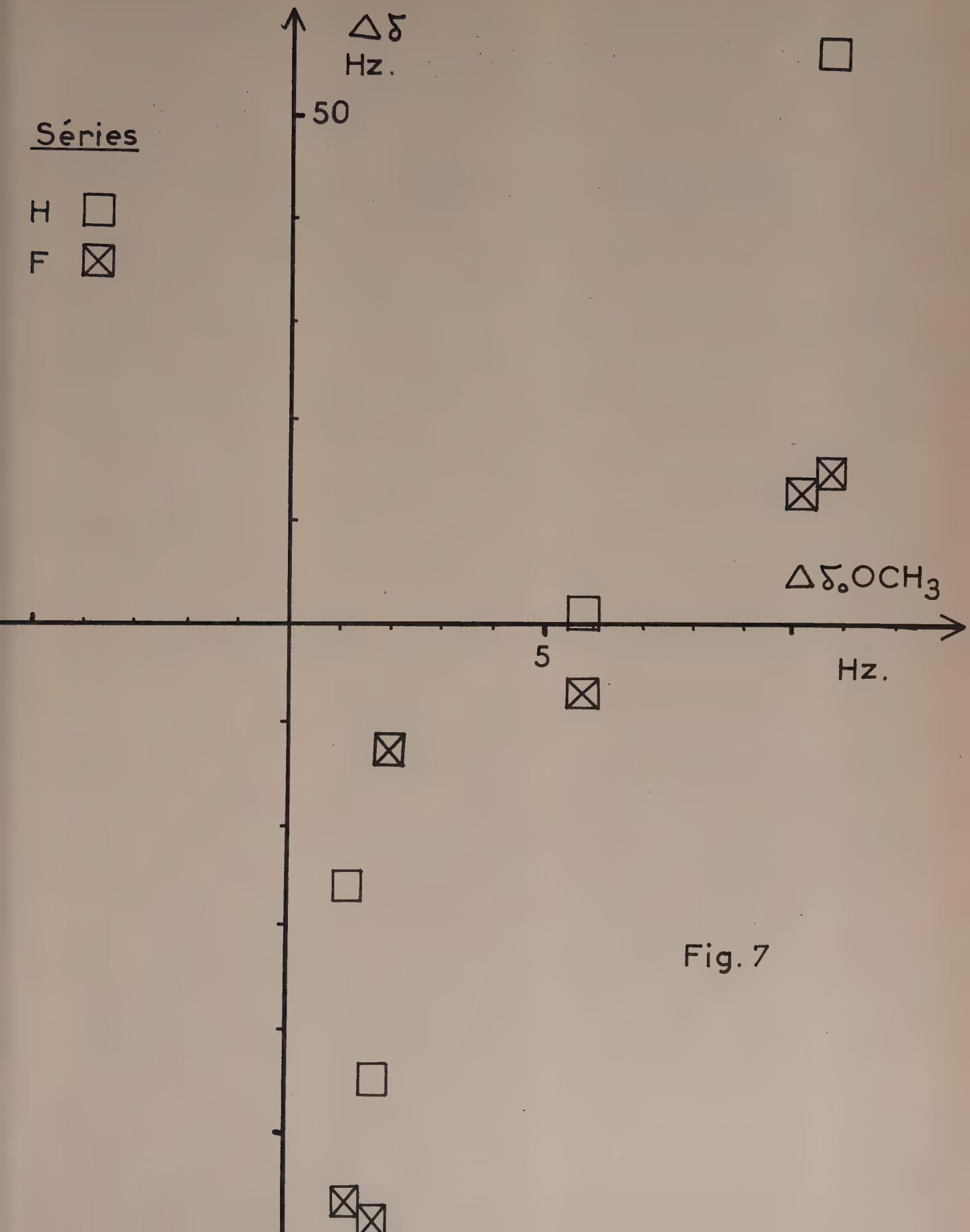


Fig. 7

CHAPITRE IV

CORRELATION DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES AVEC LES CONSTANTES DE HAMMETT DES SUBSTITUANTS

1. Dérivés para disubstitués

Nous avons représenté sur les figures 8 à 12 les valeurs de $\Delta\delta_o$ obtenues dans les différentes séries étudiées (Tableau II) en fonction des constantes de Hammett relatives aux différents substituants utilisés. Les figures 13 et 14 reproduisent les corrélations analogues obtenues par d'autres auteurs dans des séries voisines (37, 50). Dans chaque exemple la droite en trait plein est la meilleure corrélation linéaire possible entre tous les différents points.

En traçant cette droite nous supposons qu'une relation linéaire existe entre $\Delta\delta_o$ et σ ; nos résultats sont alors comparables à ceux obtenus par GUTOWSKY et Coll. en particulier (37). Mais il est également possible que la relation entre $\Delta\delta$ et σ soit simplement univoque, et non linéaire. Cependant, si nous considérons la dispersion des points représentatifs des divers substituants dans les figures 8 à 12, il est impossible d'obtenir une relation univoque décrivant avec plus de précision le phénomène que la droite tracée précédemment. Au fond la relation entre $\Delta\delta_o$ et σ semble bien être une quasi-linéarité

déviée plutôt qu'une relation univoque complexe déviée. La linéarité relativement bonne observée dans les séries des benzaldéhydes, des acétophénones et des benzoates de méthyle (Fig. 14, 12, 11) confirme cette hypothèse.

L'utilisation de combinaisons linéaires des constantes de Taft σ_I et σ_R ou σ_I° et σ_R° (13,23) ne conduit pas à de meilleures corrélations linéaires dans nos séries.

Malgré tout, un examen plus approfondi des figures 8, 9, 10, 13 montre qu'il est préférable de distinguer deux classes de substituants : les substituants électrodonneurs et électroattracteurs, chacune de ces classes ayant un comportement particulier.

Pour chaque série de produits on constate soit une bonne linéarité entre les $\Delta\delta_o$ et les σ des substituants électronégatifs, les points correspondants aux substituants électropositifs étant trop à gauche de cette droite (droite en pointillé sur les figures), soit une corrélation linéaire entre σ et les $\Delta\delta_o$ des substituants électroattracteurs, les groupements électrodonneurs se trouvant également en dehors de cette droite (droite en trait mixte sur les figures).

Nous allons essayer de donner une interprétation de ces phénomènes par des considérations d'anisotropie diamagnétique et d'interaction électronique des substituants avec le noyau.

a) Conformément aux hypothèses de POPLE et McCONNELL (29,28)

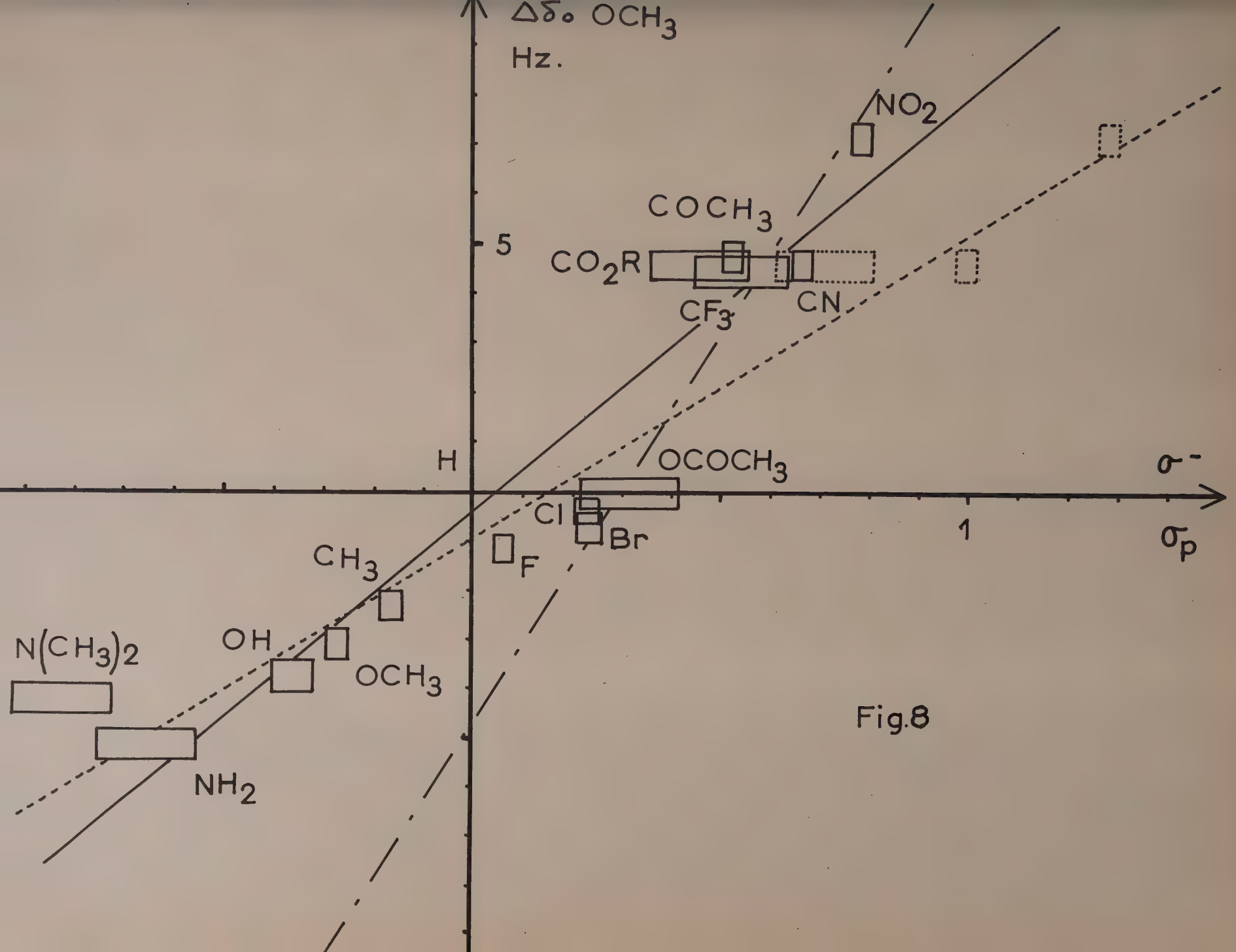

Δδ₀ OCH₃
Hz.
NO₂
COCH₃
5
CO₂R
CF₃
CN
H
OCOCH₃
σ⁻
Cl
Br
1
σp
F
CH₃
OH
N(CH₃)2
OCH₃
NH₂

Fig.8

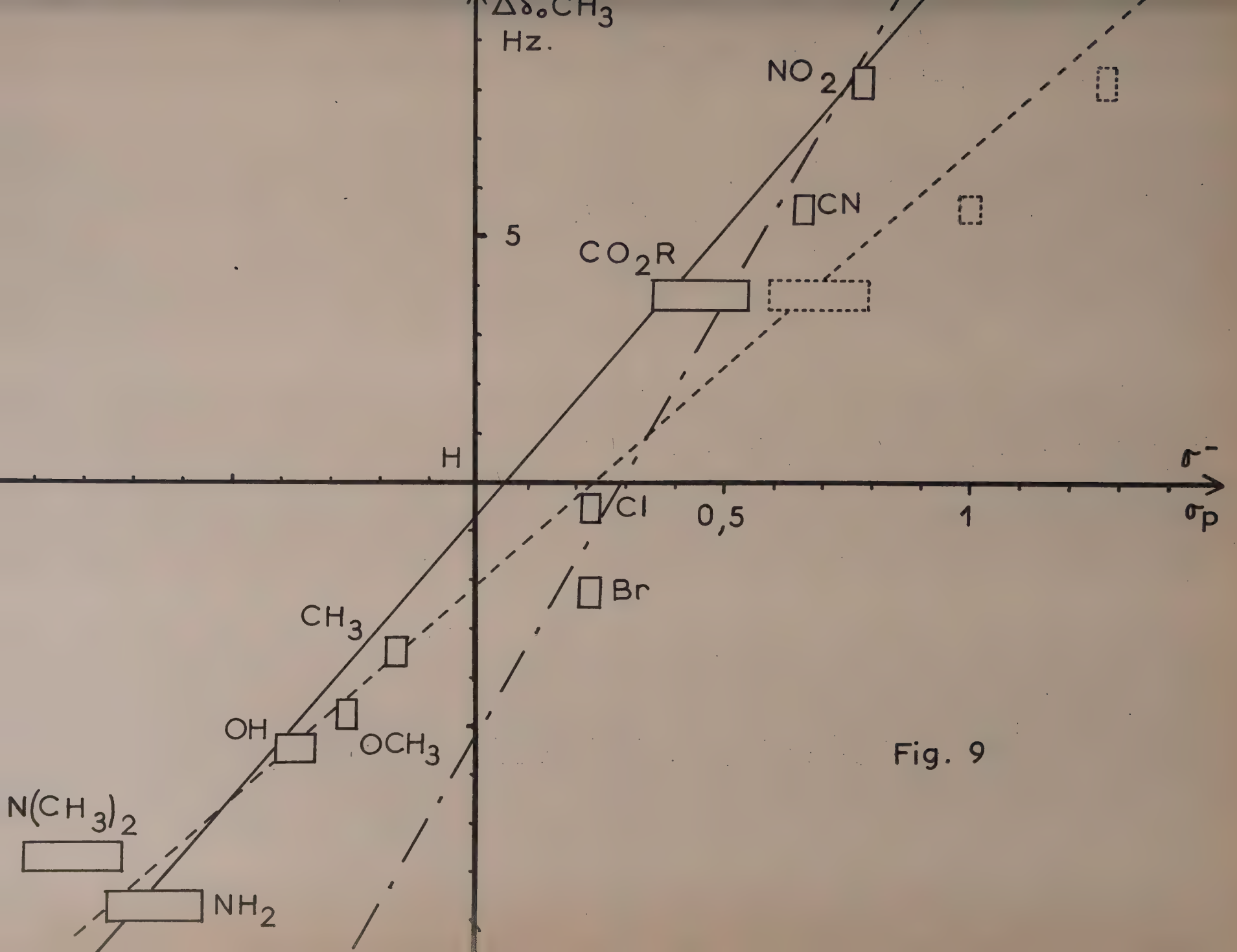

$\Delta\delta_o CH_3$
Hz.
5
H
NO_2
CN
CO_2R
Cl
Br
CH_3
OH
OCH_3
$N(CH_3)_2$
NH_2
σ^-
σ_p
0,5
1

Fig. 9

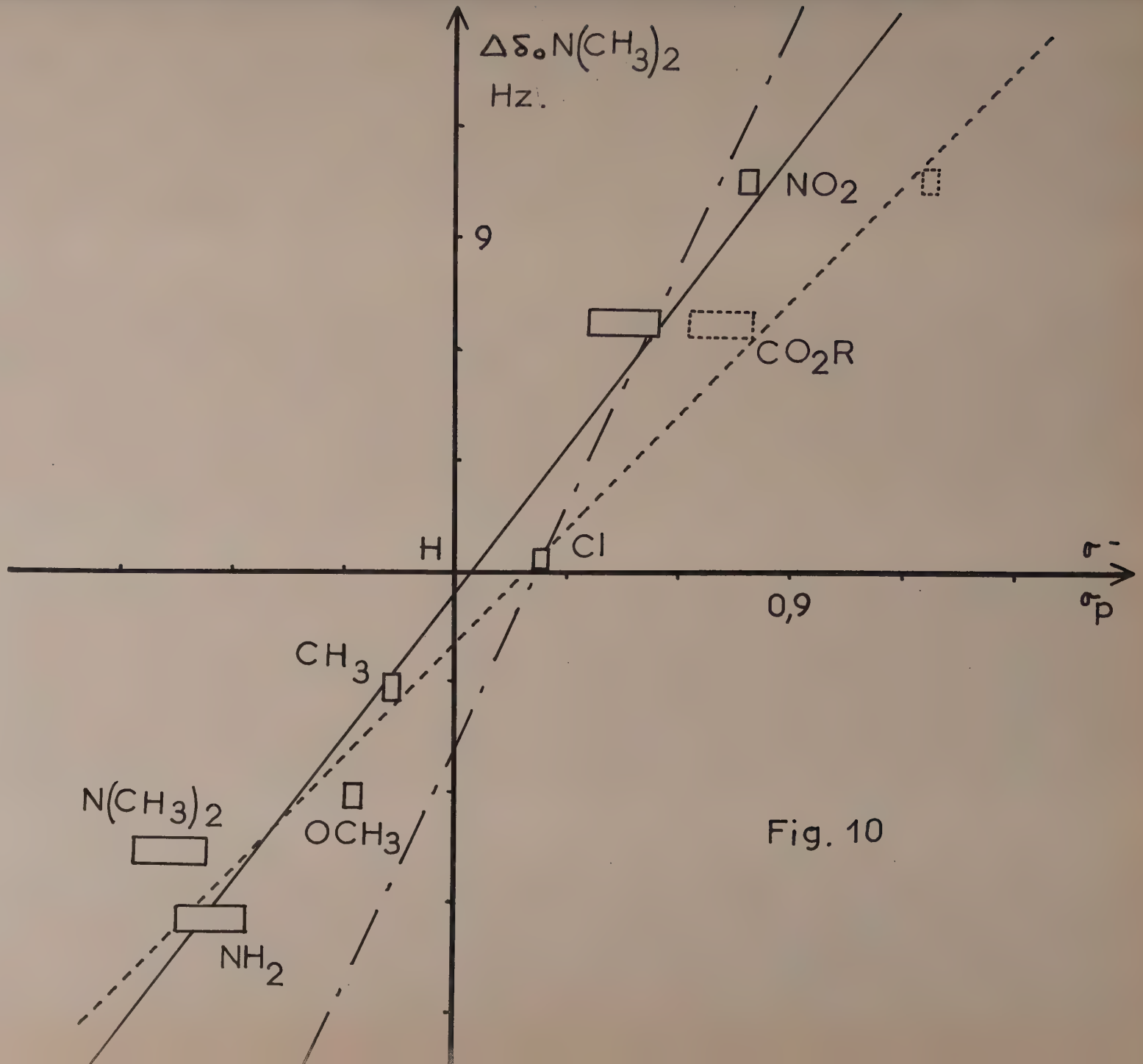


Fig. 10

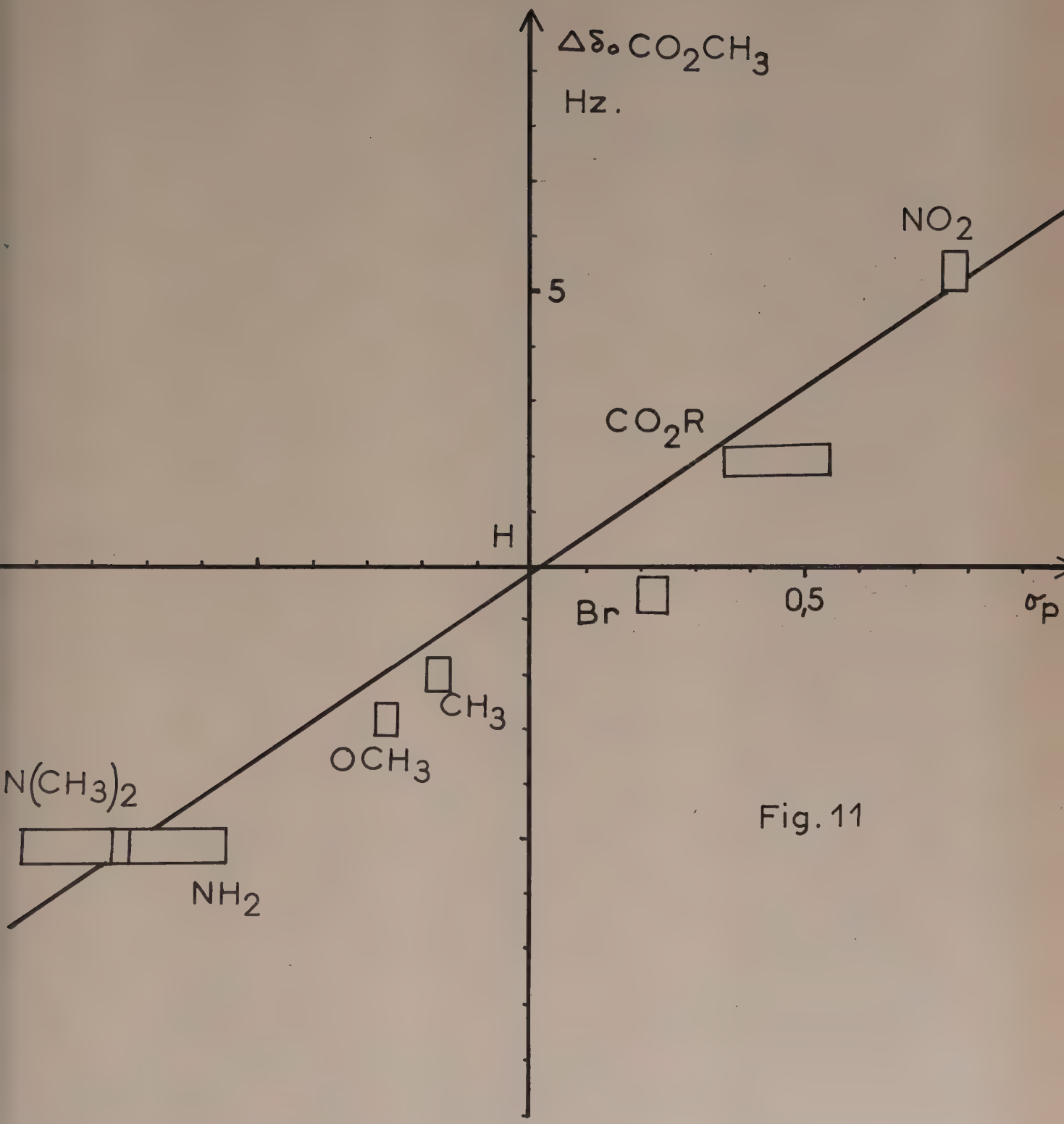


Fig. 11

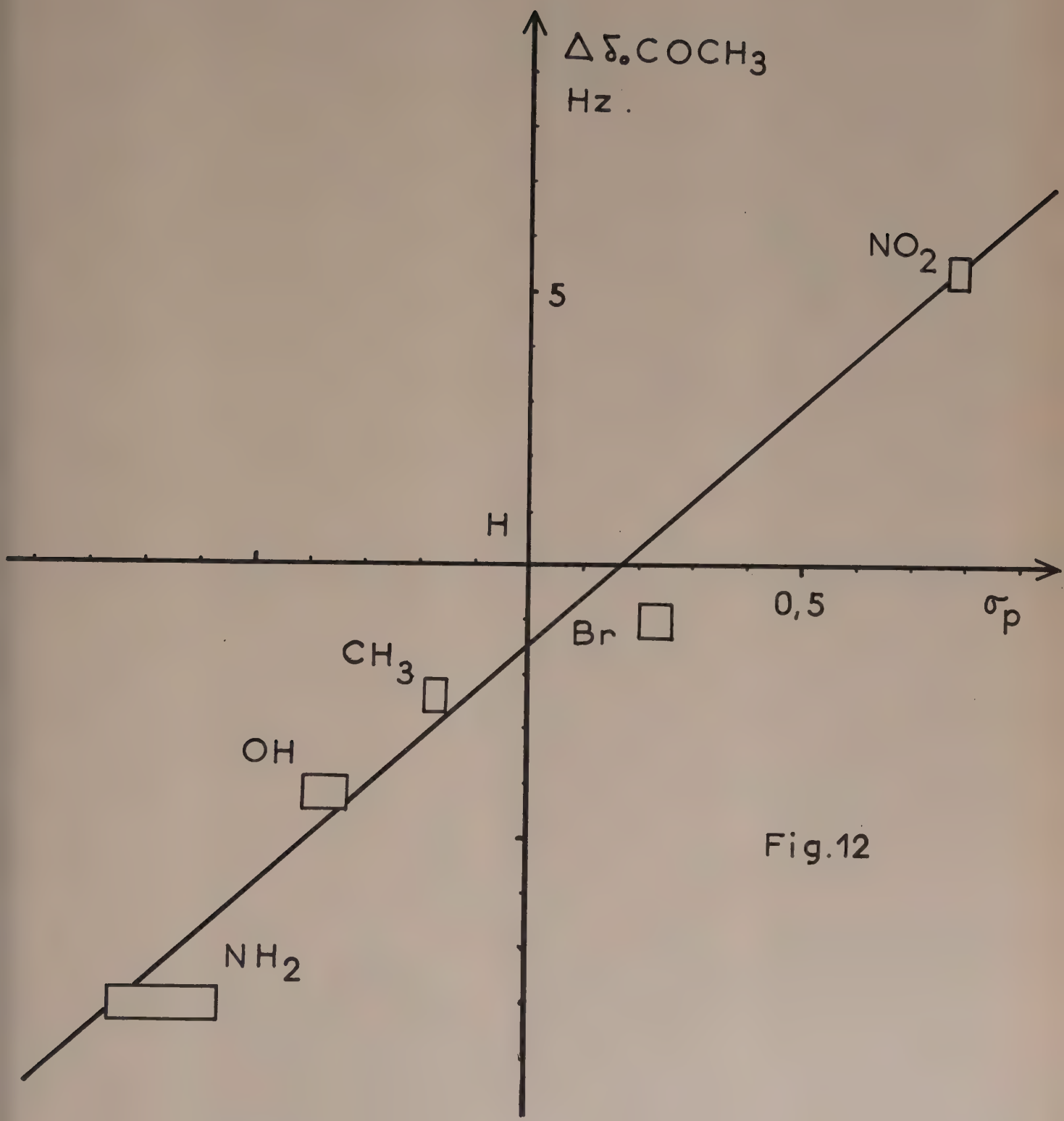


Fig.12

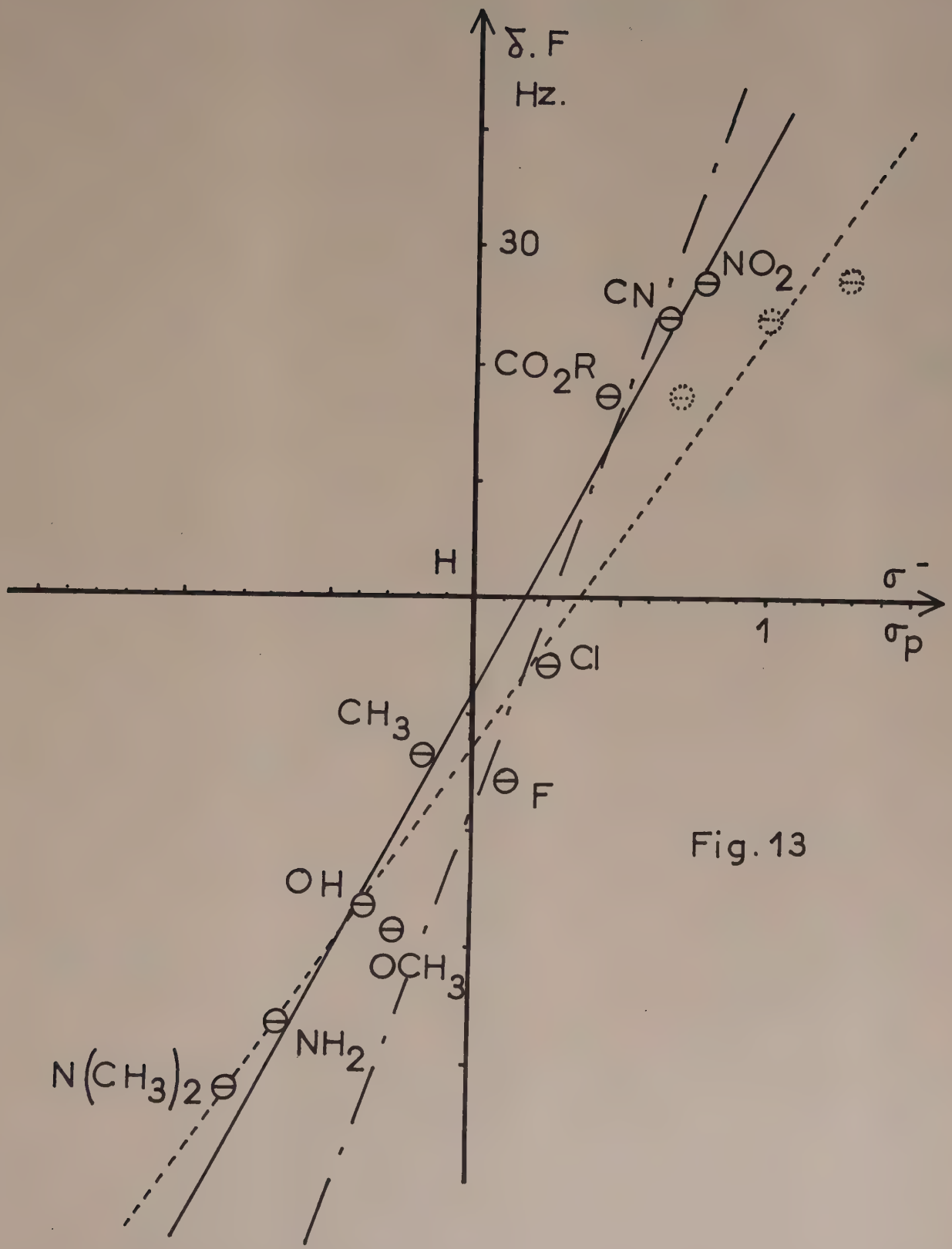


Fig. 13

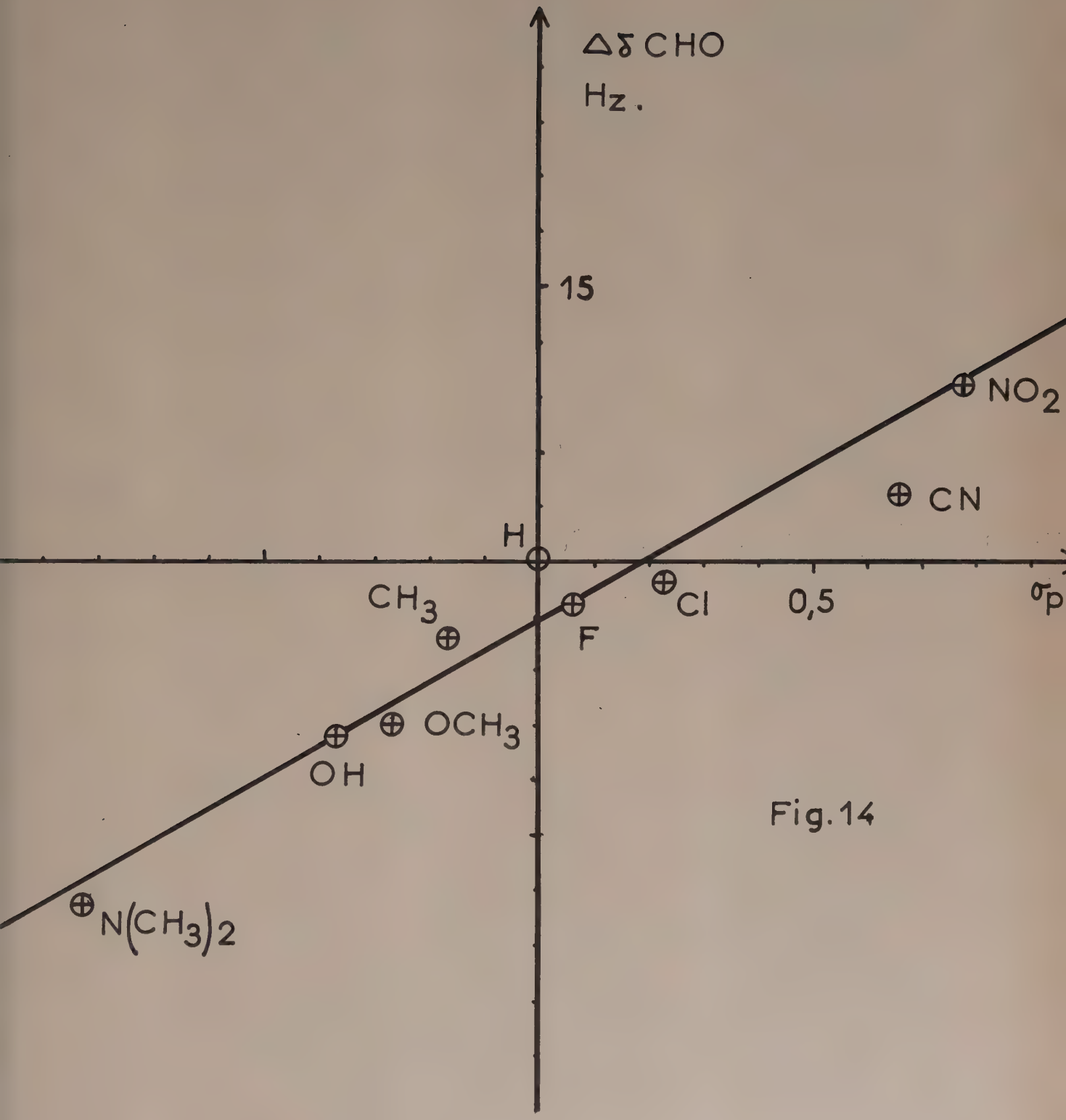


Fig. 14

sur le déplacement chimique d'un proton, nous supposerons que $\Delta\delta_o$ est une fonction linéaire de la constante de Hammett des substituants, mais qu'il dépend également dans certains cas du champ h créé par la circulation des électrons π à l'endroit où se trouvent les groupes de référence servant à mesurer l'effet du substituant (Cf. Chapitre II et Figure A p.18 b).

Il est bien évident que l'effet magnétique h est sans influence sur la constante de Hammett et n'intéresse que le déplacement chimique $\Delta\delta_o$.

Le champ magnétique à l'extérieur d'un courant circulaire d'intensité i et de rayon R dans le plan de la spire et à une distance a de son centre est donné par la loi de Laplace $H = \int i dl$, qui conduit à l'intégrale :

$$H = 2 i R \int_o^{\pi} \frac{a \cos \theta - R}{(R^2 + a^2 - 2 a R \cos \theta)^{3/2}} d\theta$$

Cette intégrale elliptique ne permet pas de connaître les variations de h en fonction de a ; malgré tout d'après les travaux de JOHNSON et BOVEY et de McWEENY (60, 54) on peut dire que ce champ décroît très rapidement lorsqu'on s'éloigne de la spire de courant. Considérons un dérivé benzénique para disubstitué par X et Y, si le substituant X est très électroattracteur (NO_2, C N ...) les électrons π seront fortement attirés par lui et en admettant que tous ces électrons soient entraînés globalement vers X, le champ

h au niveau de la référence Y sera très faible. Le déplacement chimique $\Delta\delta_o$ de Y sera donc déterminé principalement par l'effet électronique du substituant X, proportionnel à σ : c'est ainsi que l'on observe une linéarité entre $\Delta\delta_o$ et σ pour les groupements fortement attracteurs, linéarité que l'on peut étendre jusqu'aux halogènes (droites en trait mixte sur les figures). Par contre un substituant X électrodonneur "repoussera" globalement la spire de courant des électrons π vers la référence Y : le facteur d'anisotropie diamagnétique dû à h prendra de l'importance et on observe les points représentatifs de ces groupements (CH_3, OH, OCH_3, NH_2, $N(CH_3)_2$) s'éloigner de la droite précédente. Les substituants les plus aberrants sont ceux dont l'électropositivité est la plus grande (NH_2, $N(CH_3)_2$).

Dans cette interprétation figurative nous avons attribué les différences de comportement entre les substituants électropositifs et électronégatifs au fait que la contribution magnétique des électrons π à la valeur de $\Delta\delta_o$ augmente et devient rapidement importante lorsque le caractère donneur du substituant s'affirme.

b) La nature de la liaison entre le groupement de référence Y et le cycle benzénique va nous donner une interprétation différente du comportement des deux groupes de substituants que nous avions distingués précédemment.

Si nous considérons les corrélations obtenues dans les figures 8 à 14 on constate que la distinction de deux types de substituants (électrodonneurs et attracteurs) disparaît et que la linéarité

est bonne lorsque le groupement de référence est un substituant électrophile (séries CHO, $COCH_3$ et CO_2CH_3. Cf. figures 11, 12 et 14).

Par contre dans les autres séries, où Y est électrodonneur, on peut considérer que les points représentatifs des groupements électroattracteurs (NO_2, CN ...) se trouvent en dehors de la droite reliant les $\Delta\delta_o$ des substituants électropositifs à leur σ (droite en pointillé sur les figures). Il semble que pour ces points aberrants la constante de Hammett σ soit trop faible par rapport au $\Delta\delta_o$ mesuré. On peut considérer que le substituant de référence électrodonneur se conjugue avec le groupement électronégatif en para (13), et que, comme dans les réactions des dérivés du phénol et de l'aniline, une nouvelle constante de Hammett, supérieure à σ, devient nécessaire pour décrire le phénomène (Cf. Note sur les constantes de Hammett p. 8).

Cette constante σ^{-1} devra être comprise entre σ et σ^-(25). Nous avons porté en pointillé sur les figures 8, 9, 10 et 13 les positions des points que l'on obtiendrait dans la corrélation $\Delta\delta_o = f(\sigma^-)$. On constate que, dans les séries de l'anisole et de la N,N-diméthylaniline, les droites en pointillés passent par ces points (OCH_3 et surtout $N(CH_3)_2$, par leur fort pouvoir donneur se rapprochent de $-O^-$) alors que dans la série du toluène une valeur de la constante de Hammett intermédiaire entre σ et σ^- suffirait pour obtenir une bonne linéarité.

En conclusion, nous pouvons dire qu'une corrélation linéaire grossière existe entre les constantes de Hammett σ et les différences de déplacement chimique $\Delta\delta_o$ pour les dérivés para disubstitués. Mais il est préférable de séparer les substituants en deux classes : les groupements électrodonneurs et attracteurs. Pour chacune d'elles une bonne relation linéaire existe entre $\Delta\delta_o$ et σ ; les points représentatifs d'une classe de substituants peuvent être rapportés sur la droite de l'autre série par des considérations d'anisotropie diamagnétique ou par l'utilisation de nouvelles constantes de Hammett en accord avec les formes de résonance des molécules.

2. Dérivés méta disubstitués

Les dérivés halogénés mis à part, on peut considérer que la corrélation entre les différences de déplacement chimique $\Delta\delta_o$ et les constantes de Hammett σ_m est grossièrement linéaire, dans les séries du toluène et de l'anisole (Figures 15 et 16). Une divergence analogue pour l'iode et le chlore est signalée par DIEHL (45). Pour les autres substituants les écarts à la linéarité sont également légèrement supérieurs aux erreurs expérimentales. Ils ont vraisemblablement leur origine dans des effets de champ entre les deux substituants (59). La même explication a d'ailleurs été fournie par SPIESECKE et SCHNEIDER (46) dans leur étude de benzènes monosubstitués où aucune corrélation entre $\Delta\delta$ et σ_m ne peut être observée. Cette dispersion signalée par ces auteurs confirme la nature de l'origine de l'écart à la linéarité dans nos séries : l'anisotropie diamagnétique d'un groupement

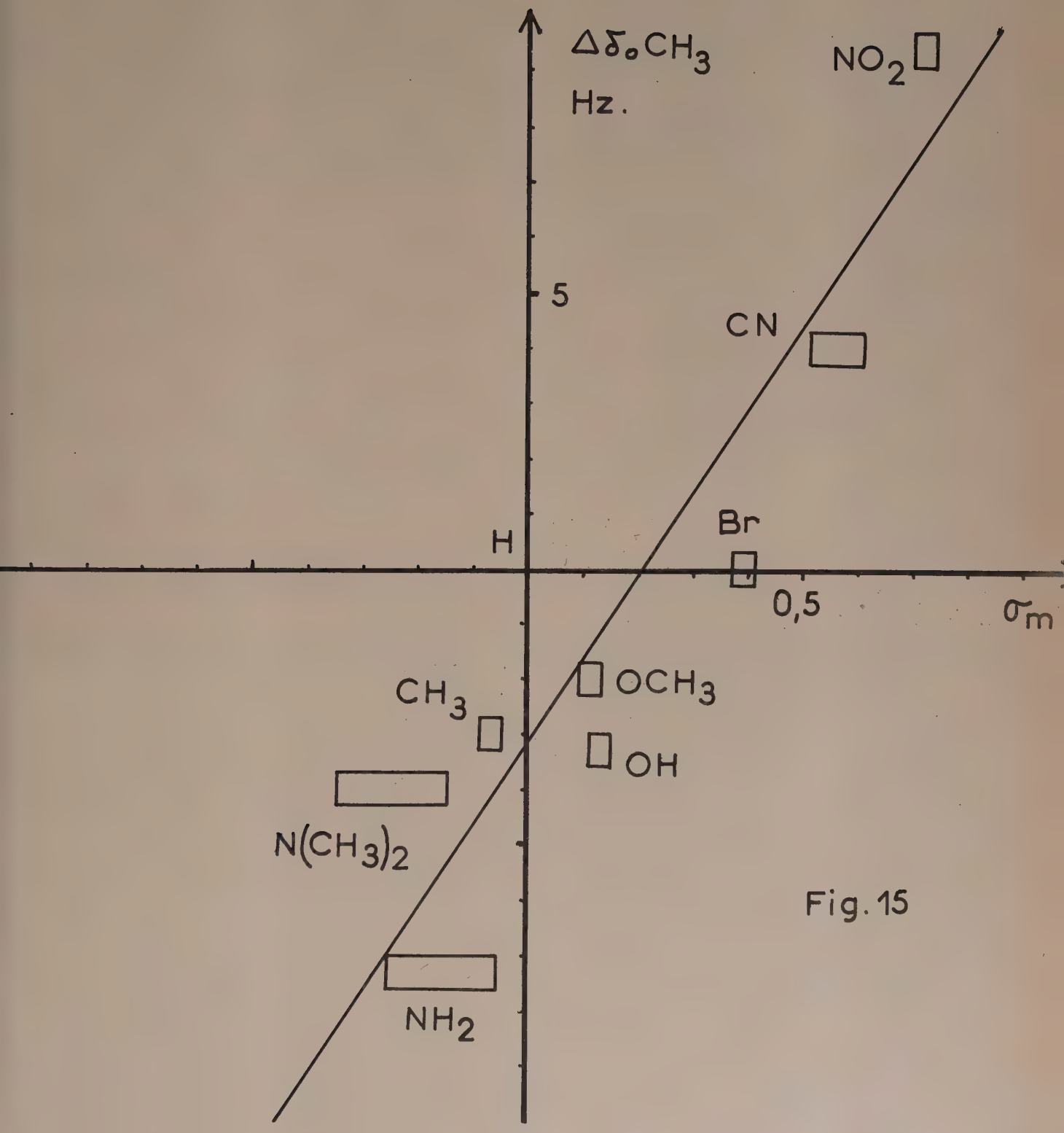


Fig. 15

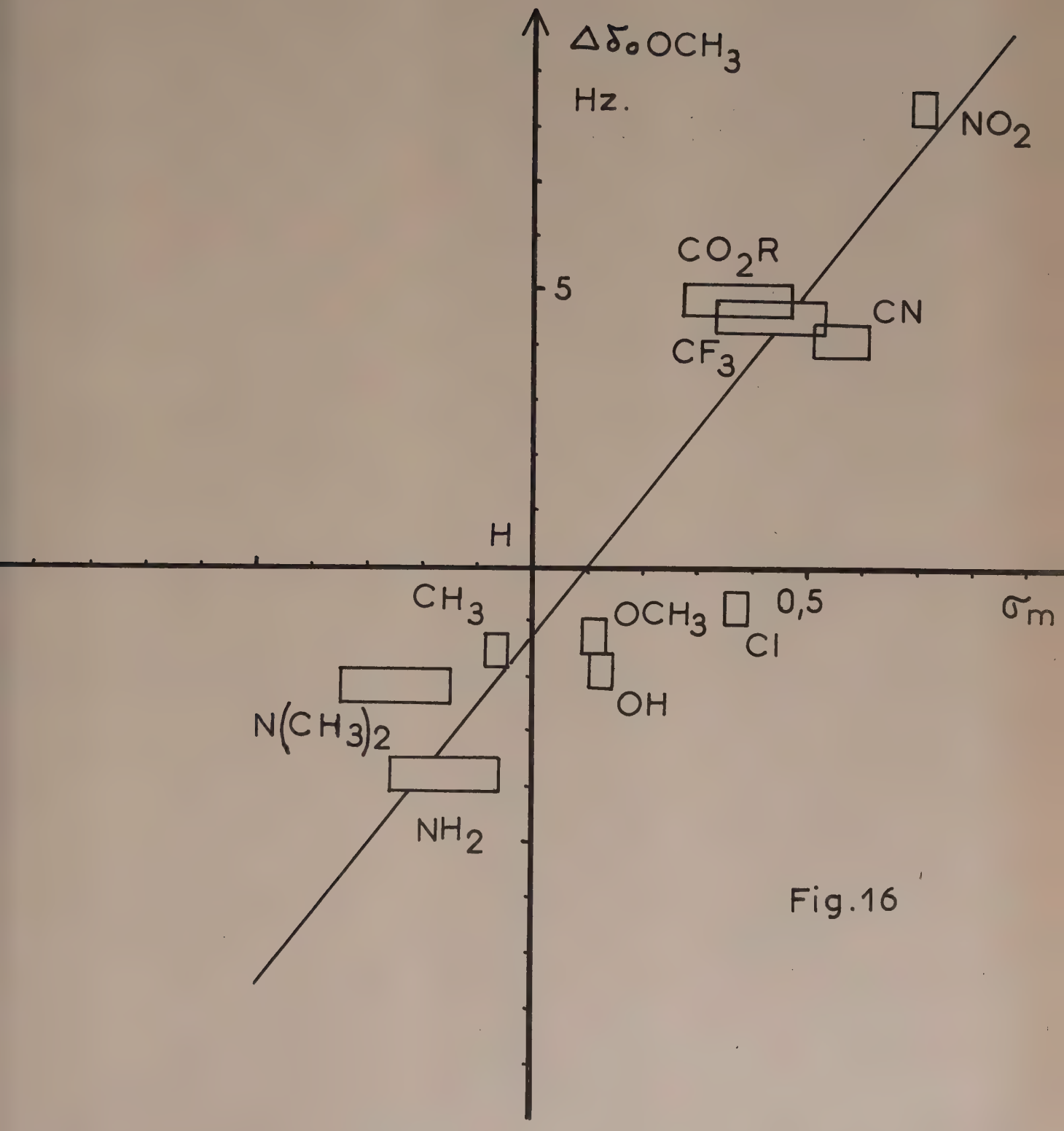


Fig.16

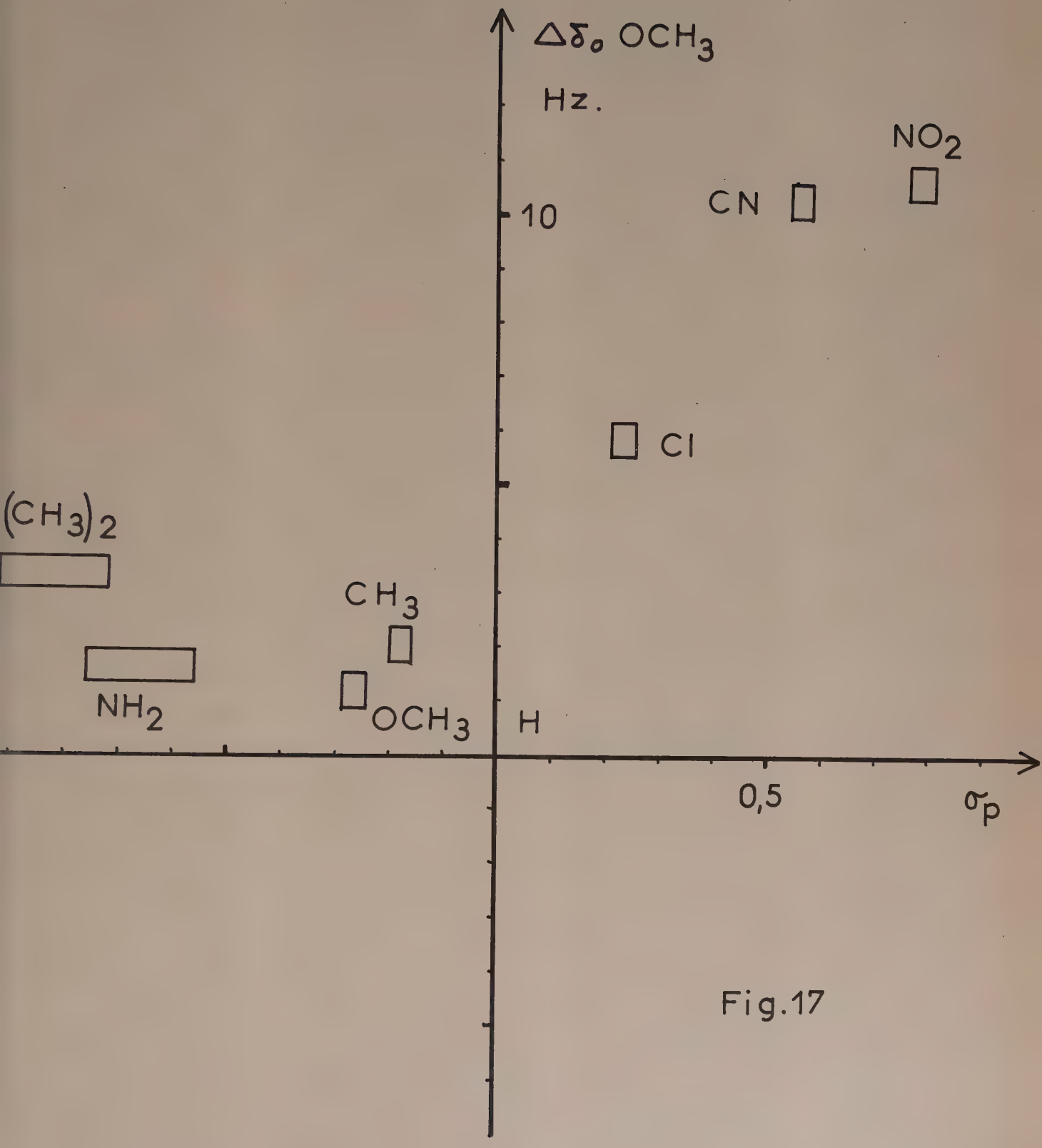


Fig.17

fonctionnel variant comme $1/r^3$, où r est la distance de ce groupement au point considéré (28), il est raisonnable d'obtenir une meilleure corrélation linéaire dans le cas de toluènes ou d'anisoles substitués que dans celui de benzènes monosubstitués étant donné que les distances séparant un substituant quelconque sur un noyau benzénique du proton en méta sont moins élevées que par rapport aux protons méthyliques des groupements CH_3 ou OCH_3 en méta.

3. Dérivés ortho disubstitués

Cet effet de champ se remarquera encore beaucoup plus dans le cas des dérivés ortho disubstitués et, combiné à l'interaction stérique des deux substituants, rendra toute corrélation linéaire impossible. Peu de valeurs de σ_o sont données dans la littérature (18,19), mais comme les effets électriques d'un substituant sur un noyau benzénique se transmettent d'une manière analogue aux positions ortho et para nous essaierons de relier les $\Delta\delta_o$ observés pour les anisoles ortho disubstitués aux constantes σ_p (45). La figure 17 montre, comme il fallait s'y attendre, qu'aucune corrélation n'est possible.

CHAPITRE V

RELATION D'ADDITIVITE POUR LES DERIVES DISUBSTITUES DE L'ANISOLE ET DU TOLUENE

Dans leur étude de la benzoylation de l'aniline, STUBBS et HINSHELWOOD (61) arrivent à la conclusion que chaque substituant à une position donnée dans l'aniline modifie l'énergie libre d'activation (-RTLog k) d'une quantité caractéristique et indépendante de la présence d'un autre substituant. L'effet des deux groupements portés par le même noyau sur la réactivité d'un corps est donc égal à la somme de leurs effets individuels. De nombreux exemples, où l'additivité de l'effet des substituants sur un noyau benzénique a été prouvée, sont mentionnés dans la littérature (62). A quelques exceptions près, les effets de deux substituants en 3,5 sur un noyau benzénique sont additifs : les interactions mésomères entre les deux substituants sont négligeables et il n'y a pas d'effet stérique (63).

La quasi-linéarité que nous avons observée entre $\Delta\delta_o$ et les constantes de Hammett des substituants montre que la différence de déplacement chimique peut être considérée comme une mesure de la modification d'énergie libre d'activation due à la présence d'un substituant. L'additivité de l'effet de deux substituants doit donc conduire à une relation analogue entre les différences de déplacement chimique.

En 1952, GUTOWSKY et ses Collaborateurs (37) établissaient, en effet, une relation de ce type pour un certain nombre de fluorobenzènes polysubstitués, les écarts à l'additivité provenant, soit d'erreurs expérimentales, soit d'interactions entre les divers groupements. D'autres exemples d'additivité sont signalés par CORIO et DAILEY (40), mais cette règle n'est pas du tout générale (64). Pourtant, comme le fait remarquer DIEHL (45), de nombreuses mesures ont été faites sans tenir compte des effets de solvant ; en utilisant des solutions diluées dans l'hexane, cet auteur arrive à déterminer un "effet de substituant" absolu pour chaque groupement fonctionnel qui lui permet de prévoir les positions des pics correspondants aux différents protons de benzènes méta et para disubstitués. Dans le cas des dérivés ortho-disubstitués des écarts considérables entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales sont mentionnés et ont leur origine dans des interactions d'ordre stérique.

Nous avons repris cette étude en examinant toute une série de dérivés disubstitués de l'anisole et du toluène. Les spectres de ces produits ont été pris dans les mêmes conditions (solvant, température, concentration) que ceux des dérivés monosubstitués. Un premier spectre est toujours pris dans les "conditions normales" et un autre à dilution infinie avec du toluène ou de l'anisole comme référence interne. Les résultats de ces déterminations sont rassemblés dans le tableau V. Les valeurs $\Delta\delta_{o}{}_{mes}$ sont obtenues par extrapolation graphique comme dans le cas des dérivés monosubstitués (Cf. p. 21). On appelle $\Delta\delta_{o}{}_{calc.}$ d'un anisole ou toluène disubstitué par X et Y la somme des

Tableau V

Les mêmes conventions ont été adoptées que pour le tableau I .

Série	Substituants méta	Substituants méta	Protons aromatiques H_2	δ OCH_3 Hz	δ CH_3 Hz	Divers Hz	$\Delta\delta_o$ mes.	$\Delta\delta_o$ calc.	Δ
Anisole	CL	Cl	404	226			-1,6	-1,6	O
	CF_3	CF_3	437,5 448,5	234			+9,O	+9,O	O
	OCH_3	OCH_3	355,5 p.u.	222			-2,8	-2,6	O,2
	CH_3	OCH_3	370 p.u.	222	135		-2,9	-2,9	O
	CH_3	CH_3	384,5 387,5	222	134,5		-3,1	-3,2	-O,1
Toluène	CH_3	CH_3	402 p.u.		135,5		-6,3	-6,O	O,3
	CH_3	OCH_3	384,5 387,5	222	134,5		-5,3	-5,O	O,3
	OCH_3	OCH_3	370 p.u.	222	135		-4,3	-4,O	O,3
	OH	OH($CDCl_3$)	531		133,5	OH	-6,9	-6,6	O,3
	CH_3	CO_2CH_3	453 424		139	CO_2CH_3:228	+O,6	+O,9	O,3

	méta	para							
Anisole	NO_2	OCH_3	418	227,232			+5 ou 2,3	5	O-2,7
	CH_3	CH_3	394	227	129,5/131,5		-3,5	-4	-O,5
Toluène	OCH_3	CH_3	388	226	126,5/136,5		-3,4- -13,7	-5,4	-2, +8,3
	CH_3	OCH_3	396	225	128,133		-7,3 -12,9	-7,7	-O,4 +5,2
	CN	NO_2	460		151		+11,3	+12,2	O,9
	NO_2	CN	468		155		+13,5	+15,O	1;5
	OCH_3	Br	395	222	136		-2	-4,2	-2,2
	Br	OCH_3	408	229	136		-4,3	-4,7	-O,4
	OH	Br	495		134	OH	-3,4	-5,5	-2,1
	Br	OH	416		135,5		-4,5	-5,4	-O,9
	NH_2	Br	486		132	NH_2	-8,2	-9,5	-1,3
	Br	NH_2	395		132	NH_2	-7,6	-8,6	-1
	$N(CH_3)2$	CH_3	400		132,134	$N(CH_3)2$ 156,5	-5,-7,3	-7,4	-2,4 -O,1
	CH_3	$N(CH_3)2$	412		133,5	$N(CH_3)2$ 156,5	-7,2	-10,6	3,4
	NO_2	NH_2	405		137	NH_2	-3,2	O,8	4
	NO_2	Br	450		144,5		+4,4	+7,2	2,8
	Br	CHO	462		144	CHO	+4,5	-	-
	CH_3	CN	424		142,149		+1,6	+2,6	1
	Br	CO_2 Me	453		141	CO_2 CH_3:231	+1,5	+3,9	2,4
	Br	CO_2H	450		144		+3,7	+3,9	O,2
	CO_2 Me	NH_2	390		132,5	CO_2CH_3:229	-7,9	-4,7	3,2
	Br	CN	448		145	NH_2	+4,4	+5,6	1,2
	CO_2Me	NO_2	446		148	CO_2CH_3 :232	+8,5	+12,1	3,6
	Br	Br	445		138		-2,3	-2,2	O,1

des anisoles ou toluènes monosubstitués aux positions correspondantes par X Y (tableaux II, III).

Dans la dernière colonne de ce tableau nous avons porté la différence $\Delta\delta o_{calc.} - \Delta\delta o_{mes}$, désignée par Δ, valeur qui nous permettra de conclure ou non à l'additivité de l'effet des deux substituants.

1. Dérivés méta-méta disubstitués

On constate que pour tous les produits de ce type examinés, Δ est inférieure ou égale à $\pm$ 0,3 Hz. Une erreur expérimentale systématique de cet ordre est admise sur chaque mesure. On peut donc conclure que, pour ce type de substances où aucune interaction stérique ne modifie l'effet propre de chaque groupement, l'additivité est bonne et générale. Cette remarque permettra de prévoir a priori l'effet global de deux substituants sur un même noyau benzénique connaissant les contributions individuelles de chacun.

2. Dérivés méta-para disubstitués

Dans cette classe de produits, par contre, la différence Δ peut atteindre des valeurs relativement élevées (3 à 4 Hz) que l'on ne peut plus imputer à des erreurs expérimentales. Si l'on considère les modèles moléculaires de toluènes ou d'anisoles disubstitués en 3,5 ou en 3,4 (Figures BI et B2 p. 18 bis), on constate que dans un cas (BI) la molécule peut rester plane quel

que soit l'encombrement des deux substituants X et Y, alors que dans l'autre (B2) la planéité est stériquement impossible. Lorsque les deux groupements X et Y ne sont plus dans le plan du cycle benzénique (B2), la résonance entre ces substituants et le reste de la molécule est partiellement rompue, et le groupe méthyle ou méthoxyle ne perçoit plus que la partie de leurs effets transmise par l'espace ou le long des liaisons sigmas. La différence Δ peut donc être considérée comme une mesure grossière (des phénomènes d'anisotropie diamagnétique intervenant certainement également) de l'empêchement stérique de résonance de deux substituants ortho sur un noyau benzénique.

Cette hypothèse est d'ailleurs vérifiée par les linéarités que nous avons observées entre Δ et σ_r ou σ_m dans certains cas particuliers : a) bromo-3 toluènes substitués en 4, b) bromo-4 toluènes substitués en 3.

a) L'encombrement moyen de chaque groupement a été évalué d'une façon arbitraire et approximative de la manière suivante : nous avons dessiné sur un papier fort un modèle de chaque substituant en utilisant les rayons de Van der Waals des atomes et les longueurs de liaisons données dans la littérature (65, 66). Nous avons tenu compte de la libre rotation autour de chaque liaison, lorsqu'elle semblait possible sur un modèle moléculaire de DREIDING. Nous avons décidé de prendre, comme mesure de l'encombrement moyen de chaque substituant, un nombre proportionnel au poids de ces modèles en papier ; nous désignons cette valeur par l'abréviation Vol. . Il est évident

que cette détermination est relative et très grossière, mais elle permet, malgré tout, de chiffrer la notion d'encombrement spatial difficilement appréciable.

Nous avons rassemblé dans le tableau suivant les différents résultats concernant les bromo-3 toluènes substitués en 4 :

Substituants	σ_r	Δ	Vol.	Δ/Vol.
NH_2	- 0,76	1	4	0,25
OH	- 0,61	0,9	3,1	0,29
OCH_3	- 0,5	0,4	5,6	0,07
Br	- 0,22	- 0,1	4,6	-0,02
CN	0,07	- 1,2	3,3	-0,36
CO_2CH_3	0,20	- 2,4	9	-0,27

Si nous portons sur un graphique Δ/Vol. en fonction des constantes de Taft σ_r des substituants, on constate que la corrélation est à peu près linéaire (figure 18). On ne pouvait guère s'attendre à une linéarité meilleure, étant donné l'évaluation très approchée de l'encombrement stérique des substituants.

La quantité Δ est donc reliée à σ_r et à l'encombrement des substituants X par une relation approchée du type :

$$\Delta = a\,\sigma_r\,\text{Vol.} + b\,\text{Vol.},$$

ce qui prouve bien que Δ a son origine dans l'interaction, et

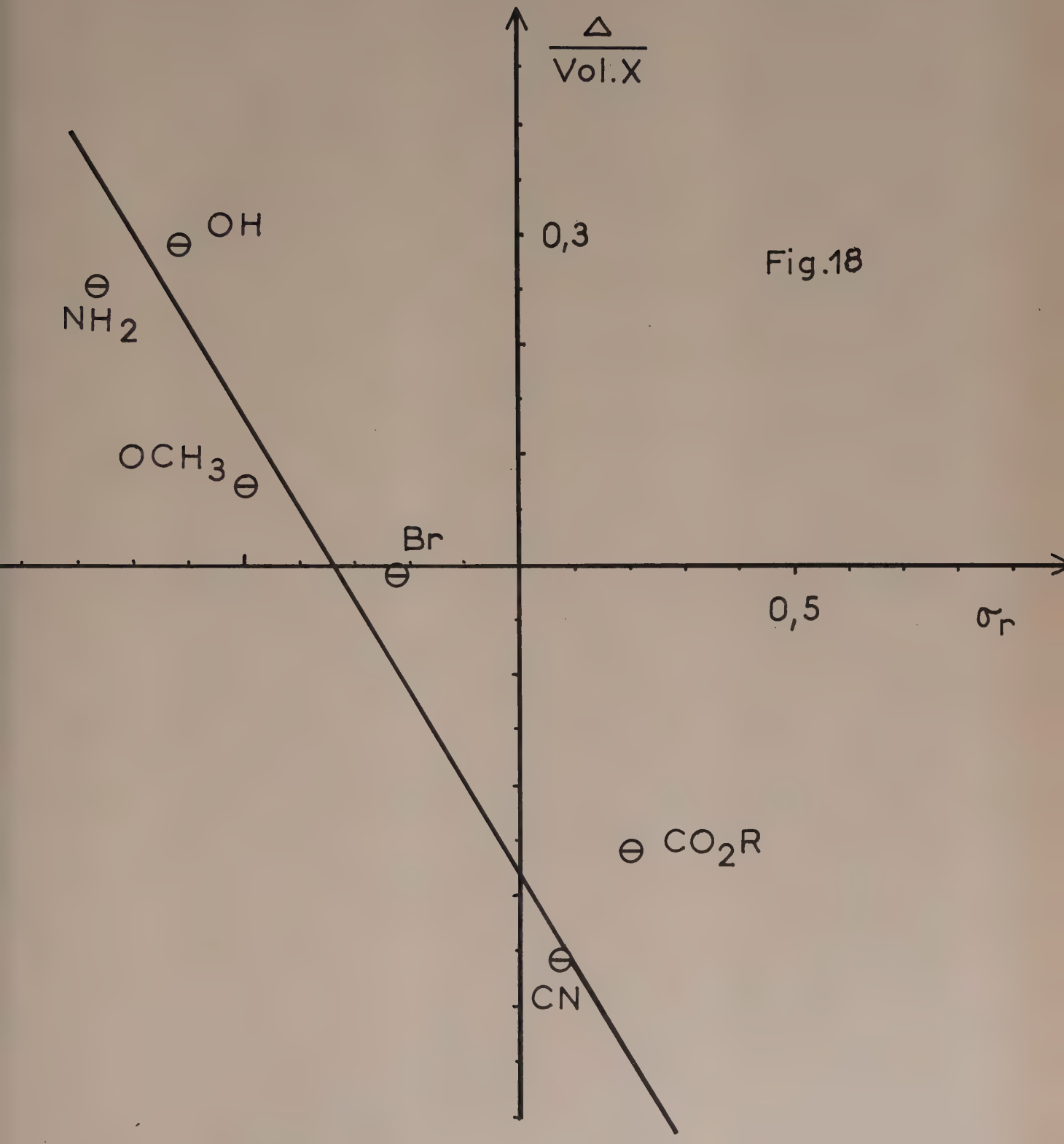


Fig.18

probablement dans l'empêchement de résonance des substituants X et Y avec le reste de la molécule.

b) Le tableau suivant groupe les résultats relatifs aux bromo-4 toluènes substitués en 3 :

Substituants	σ_m	Δ	Vol.	Δ/Vol.
NH_2	-0,16	1,3	4	0,32
OH	0,121	2,1	3,1	0,68
OCH_3	0,115	2,2	5,6	0,39
Br	0,391	- 0,1	4,6	- 0,02
NO_2	0,710	- 2,8	5,1	- 0,56

Une relation linéaire existe également entre Δ /Vol. et les constantes de Hammett σ_m des substituants (Figure 19).

Le point correspondant au groupement NH_2 est aberrant ; il semble que la valeur Δ observée pour ce produit soit trop faible. Cette anomalie peut être expliquée en supposant que le groupement NH_2 dans l'amino-3 bromo-4 toluène n'est pas suffisamment en dehors du plan du cycle benzénique pour qu'il n'y ait aucune conjugaison entre le doublet libre de l'azote et les électrons π du noyau benzénique.

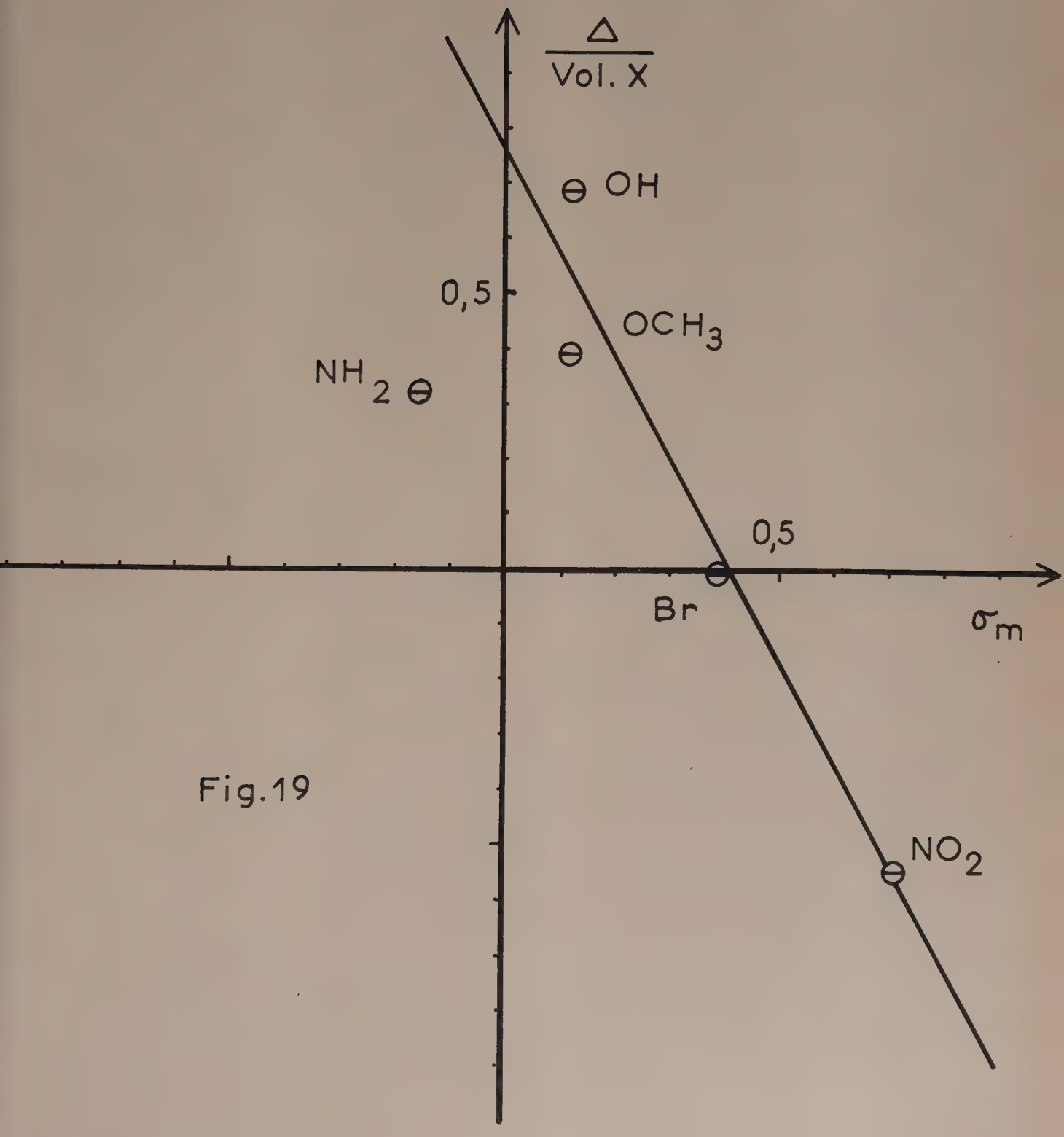


Fig.19

CONCLUSIONS GENERALES

L'origine du déplacement chimique observé dans les différentes séries de produits étudiés est la même : elle est à rechercher dans le caractère donneur ou attracteur de chaque substituant. Cet effet électronique se transmet à travers le noyau benzénique et le long des liaisons des chaînes latérales. On constate que seulement environ 20 % de l'effet transmis au carbone para est perceptible au niveau du proton directement lié à ce carbone. L'amortissement est ensuite plus faible : les protons en γ reçoivent encore environ 3 % de l'effet total. On peut considérer qu'une corrélation linéaire très grossière existe entre les différences de déplacement chimique $\Delta\delta_o$ et les constantes de Hammett des substituants, pour les dérivés méta et para substitués des différentes séries. Pourtant une étude plus approfondie des dérivés para substitués montre qu'il est préférable de distinguer deux classes de substituants : les substituants électrodonneurs et attracteurs. Pour chacune d'elles la linéarité observée entre $\Delta\delta_o$ et σ est meilleure que si l'on ne fait pas cette distinction. On peut expliquer cette différence de comportement, entre les deux types de substituants que nous avons distingués, par des considérations d'anisotropie diamagnétique ou par des effets de résonance entre les groupements para à travers le cycle benzénique.

Malgré tout, les corrélations obtenues ne sont pas parfaites, et pour de nombreux points les écarts à la linéarité sont supérieurs aux erreurs expérimentales. Il faut attribuer ces déviations au

fait que nous n'avons pas tenu compte des anisotropies diamagnétiques des divers groupements fonctionnels qui font un cas particulier de chaque exemple considéré. Ces effets secondaires sont surtout sensibles dans les dérivés méta et ortho substitués. Pour ces derniers un facteur d'encombrement stérique se superpose à tous les effets que nous avons envisagés et rend toute corrélation impossible.

L'additivité de l'effet de deux substituants sur un même noyau benzénique a été prouvée pour les toluènes et anisoles disubstitués en 3,5 ; aucune interaction stérique ne modifie l'effet propre de chaque groupement. Ce n'est pas le cas pour les dérivés analogues disubstitués en 3,4 où un empêchement stérique de résonance explique les écarts à l'additivité observés.

Cette étude nous a donc permis de montrer qu'une relation quasi-linéaire et non pas simplement univoque existe certainement entre les constantes de Hammett et les déplacements chimiques des protons fixés en para et méta sur un noyau benzénique substitué, protons fixés directement sur le noyau ou sur une chaîne latérale. Cette corrélation n'est qu'approximative, car de nombreux phénomènes secondaires viennent se superposer à l'effet électronique principal du substituant. Malheureusement, les connaissances théoriques actuelles sur les phénomènes d'anisotropie diamagnétique et d'empêchement stérique sont principalement qualitatives et limitent toute interprétation quantitative des faits.

D'autre part, le grand nombre de substances que nous avons étudiées pourra être utile dans l'analyse fonctionnelle de mélanges complexes de dérivés aromatiques.

PARTIE EXPERIMENTALE

Tous les produits utilisés dans cette étude sont décrits. Nous limiterons la partie expérimentale à une série de tableaux. Un grand nombre de substances étudiées proviennent soit de collections particulières, soit du commerce ; aucune préparation pour ces produits n'est alors indiquée, nous mentionnons seulement entre parenthèses la méthode de purification utilisée. Lorsqu'aucune indication ne figure dans la colonne "Provenance du produit" cela signifie que l'échantillon mis à notre disposition était pur en chromatographie sur plaque, avait des constantes physiques en accord avec celles de la littérature et donnait un spectre R.M.N. ou I.R. compatible avec sa structure.

Pour les composés préparés par nous-mêmes, nous indiquons la méthode de préparation utilisée ; la référence que nous citons ne se rapporte pas en général au produit lui-même mais à sa méthode d'obtention (*) . Dans certains cas nous ne donnons pas de constante physique "mesurée" : il s'agit principalement de composés liquides dans les conditions normales, dont nous disposions en très petite quantité, ce qui ne nous permettait pas de prendre un point d'ébullition ; malgré tout, la nature de ces substances a été déterminée soit par mesure d'indice de réfraction,

(*) La bibliographie a été séparée en une partie théorique et une partie expérimentale.

soit par spectroscopie (I.R., R.M.N.), leur purification a été réalisée par chromatographie sur colonne d'alumine ou de silice et contrôlée par chromatographie sur plaque.

Les spectres ont tous été enregistrés sur un spectrographe VARIAN A-60, travaillant à 60 MHz. Le solvant utilisé pour ces déterminations spectrales est, à quelques rares exceptions près, le tétrachlorure de carbone. Les méthodes de mesure sont indiquées dans la partie théorique (Chapitre II).

Abréviations utilisées dans les tableaux suivants :

F_K : Point de fusion pris sur banc chauffant "KOFFLER".

F_C : Point de fusion pris en capillaire .

F : Point de fusion cité dans la littérature quelle que soit son mode de détermination.

E : Point d'ébullition sous pression atmosphérique.

E_{14} : Point d'ébullition sous 14 mm de mercure.

p.c.p. : Produit pur en chromatographie sur plaque.

sp. : Produit dont les spectres sont en accord avec la structure.

Dérivés benzéniques Monosubstitués

Substituant	Provenance du produit	Caractéristiques physiques mesurées	Caractéristiques physiques littérature	Remarques
		Dérivés de l'anisole		
H	(Distillation)	E:154-155°	E:155,4°	
Para $N(CH_3)_2$	Méthylation de p. anisidine (9)	F_K: 49°	F : 49°	
NH_2	(Distillation sous vide E_{13} : 114-115°)	F_K : 58-59°	F : 59°	
OH	Méthylation d'hydroquinone (I)	F_K : 53°	F : 53 °	
OCH_3	Méthylation d'hydroquinone (I)	F_K : 55,5°	F : 56°	
CH_3	Méthylation de p. crésol (I)	E_{14}: 60°	E : 176,5°	
F			E_{13} : 80,5°	
CL	Méthylation de p. chlorophénol (I)	E_{14} : 75,5-76,5°	E : 198°	
Br	Méthylation de p. bromophénol (I)	E_{13} : 93-94°	E_{16} : 100°	
$OCHOCH_3$	Acétylation de p. Hydroxyanisole (3)	F_C : 32-33°	F : 31-32°	
CHO			E : 248°	
CO_2H	Oxydation d'anisaldéhyde (4)	F_K : 183,5°	F : 184°	

CO_2CH_3	Méthylation de l'acide (5)	F_K : 49°	F : 47°	
$COCH_3$	Acétylation d'anisole (10)	E_{15} : 149 150°	F : 38-39°	
CF_3	Méthylation du phénol correspondant (1)	p.c.p. sp.	E : 168,6°	
CN	Oxime β d'anisaldéhyde + chloroformiate d'éthyle (II)	F_K : 60°	F : 59-60°	
$NHCOCH_3$	Acétylation de p. anisidine (2)	F_K : 130°	F : 130-132°	
NO_2	Méthylation de p. nitrophénol (I)	F_K : 55°	F : 54°	
Méta : $N(CH_3)_2$	Méthylation de m. anisidine (9)	E_{14} : 132-133°	E : 237°	Photo-sensible
NH_2			E : 251°	Photo-sensible
OH	Méthylation de résorcinol (I)	E_{14} : 121-122°	E : 243-244°	Photo-sensible
OCH_3	Méthylation de résorcinol (I)	E_{14} : 94-95°	E : 216-218°	Photo-sensible
CH_3	Méthylation de m. crésol (I)	E_{13} : 56-60°	E : 177°	
Cl	Méthylation de m. chlorophénol (I)	E_{14} : 82-84°	E : 191-192°	
CO_2CH_3	Méthylation de l'acide (5)	E_{13} : 121-122°	E_{10} : 121-124°	
CF_3	Méthylation du phénol correspondant (I)	p.c.p. sp.	E : 159,5°	

CN	Méthode de Sandmeyer, m. anisidine (12)	E_{13} : 111-112°	E_{13}:111-112°	
$NHCOCH_3$	Acétylation de m. anisidine (2)	F_K : 80°	F : 80-81°	
NO_2	Méthylation de m. nitrophénol (I)	F_K : 37°	F : 38°	
Ortho $N(CH_3)_2$	Méthylation d'o. anisidine (9)	E_{15}:90-95°	E:210-212°	
NH_2	(Distillation sous vide)	E_{13}:98-99°	E : 255°	Photo-sensible
OCH_3			E:205-206°	
CH_3	Méthylation d'o. crésol (I)	E_{13} : 55-58°	E_{14}: 63-64°	
Cl	Méthylation d'o. chlorophénol (I)	E_{14}: 89-91°	E_{16} : 90-91°	
CO_2CH_3			E : 228°	
$COCH_3$			E : 245°	
CN	Méthode de Sandmeyer, o. anisidine (12)	E_{13}:116-118°	E_{18} : 140°	
NO_2	Méthylation d'o. nitrophénol (I)	E_{13}:124-128°	E_{11}:132-133°	

Dérivés du toluène

H	(Distillation)	E:109-111°	E : 110,5°	
Para : $N(CH_3)_2$	Méthylation de p. toluidine (9)	E_{14}: 105-106°	E_{13}: 100°	Photo-sensible

NH_2			F : 45°	
OH			F : 36°	
OCH_3	Cf. dérivés de l'anisole			
CH_3			E : 138°	
Cl	(Distillation)	E_{13} :48-49°	E : 162°	
Br	(Distillation)	E_{13} : 64-65°	E : 184- 185°	
CH_2OH			F : 58,5 59,5°	
CO_2CH_3	Méthylation de l'acide (5)	E : 215-216°	E : 217°	
CN	Méthode de Sandmeyer, p. toluidine (12)	E_{14} : 95-96°	E_{11} : 90-91°	
NO_2			F : 54°	
. . .				
Méta : $N(CH_3)_2$	Méthylation de m. toluidine (9)	E_{14} : 88-90°	E : 215°	Photo-sensible
NH_2	(Distillation)	E_{13} : 90-91°	E : 203°	Photo-sensible
OH			E : 203°	
OCH_3	Cf. dérivés de l'anisole			
CH_3	(Distillation)	E : 137-139°	E : 139°	
Br	(Distillation)	E_{15} : 66-67°	E : 183,7°	
CO_2CH_3	Méthylation de l'acide (5)	p.c.p. sp.	E : 214-215°	
CN	Méthode de Sandmeyer, m. toluidine (12)	E_{13} : 94-95°	E_{10} : 84,5°	
NO_2	(Distillation)	E_{13} :104 -105°	E : 213°	

Dérivés de la N,N diméthylaniline

H			E : 193°	
Para :				
$\underline{N}((CH_3)_2$	Méthylation de p. phénylène diamine sous pression (13)	brut F_K : 45°	F : 51°	Photo-sensible Instable
NH_2	Diméthylaniline ⟶ p. nitrosodiméthylaniline (14)	p.c.p. sp.	F : 41°	Très instable
OCH_3	Cf. dérivés de l'anisole			
CH_3	Cf. dérivés du toluène			
Cl	Méthylation de p. chloraniline (9)	F_K : 35°	F : 35°	
CO_2CH_3	Acide p. nitrobenzoïque ⟶ Acide p. aminobenzoïque Méthylation (6,15)	F_K : 102°	F : 102°	
NO_2	Aniline ⟶ acétanilide ⟶ p. nitroacétanilide ⟶ p. nitroaniline Méthylation (7)	F_K : 163°	F : 161-162°	
Méta : CH_3	Cf. Dérivés du toluène			
OCH_3	Cf. Dérivés de l'anisole			
NO_2	Méthylation de m. nitroaniline	F_C : 57-58°	F : 59-60°	

Dérivés du benzoate de méthyle

H	Méthylation de l'acide (5)	E :198-200°	E_{746} : 199,2°
Para : $N(CH_3)_2$	Cf. dérivés de la N,N-diméthylaniline		
NH_2	Méthylation d'acide p. aminobenzoïque (5)	F_K: 112-113°	F : 112°
OCH_3	Cf. dérivés de l'anisole		
CH_3	Cf. dérivés du toluène		
Br	Méthylation d'acide p.bromobenzoïque (5)	F_K: 79-80°	F : 81°
CO_2CH_3	Méthylation d'acide téréphtalique (5)	F_K:140-141°	F : 140°
NO_2	Méthylation d'acide p.nitrobenzoïque (5)	F_K : 96°	F : 96°

Dérivés de l'acétophénone

H			E : 202,3°
Para : $N(CH_3)_2$			
NH_2			F : 104-105°
OH			F : 108-110°
OCH_3			
CH_3			E_{12}: 106-111°
Br			F : 49-51°
NO_2			F : 79-81°

Dérivés disubstitués de l'anisole et du toluène

Substituants		Provenance du produit	Caractéristiques physiques		Remarques
Méta	Para		mesurées	littérature	
Dérivés de l'anisole					
NO_2	OCH_3			F : 72-73°	
CH_3	CH_3	(Distillation)	E_{14} : 85-90°	E : 204-205°	
Dérivés du toluène					
OCH_3	CH_3	(Distillation)	E_{14} :79-81°	E_{772} : 194°	
CH_3	OCH_3	(Distillation)	E_{16} : 81-82°	E : 192°	
CN	NO_2	(Cristallisation)	F_K : 92-93°	F : 93-94°	
NO_2	CN	Réaction de Sandmeyer sur l'amine (16)	F_K : 101°	F : 101°	
OCH_3	Br	Méthylation du phénol (I)	E_{14} : 65-66°	E : 176°	
Br	OCH_3	Méthylation du phénol (I)	p.c.p. sp.	E : 225-227°	
OH	Br	(Distillation)	E_{25} : 100-105°	F : 38°	Photosensible
Br	OH	Bromuration du p. crésol (17)	E : 218-219°	E : 213-214°	

NH_2	Br	Chromatographie Al_2O_3	p.c.p. sp.	F : 30-32°	Photo-sensible
Br	NH_2	Bromuration de p. toluidine (8)	p.c.p. sp.	E : 240°	
NO_2	NH_2	Nitration de p. toluidine (18)	F_K : 119°	F : 114-117°	
NO_2	Br	(Chromatographie SiO_2)	p.c.p. sp.	F : 33-34°	
Br	CHO	S.M. 31 ; thèse S. MUNAVALLI	F : 37-38°	F : 37-38°	
CH_3	CN	Réaction de Sand-meyer sur l'amine (12)	E_{13}: 105-106°	E : 222°	
Br	CO_2CH_3	Méthylation de l'acide (5)	p.c.p. sp.		
Br	CO_2H	Hydrolyse du cyanure	F_K : 141°	F : 140°	
Br	CN	Réaction de Sand-meyer sur l'amine (12)	F_C : 47-48°	F : 47°	
CO_2CH_3	NO_2			F : 78-79°	
Br	Br	Réaction de Sand-meyer sur la bromo-3p. toluidine	E_{13} : 111°	E : 246°	
$N(CH_3)_2$	CH_3	(Distillation)	E_{13} : 83°	E : 204°	
CH_3	$N(CH_3)_2$	Méthylation de l'amine (9)	E_{14} : 100°	E : 203°	
CO_2CH_3	NH_2	(Recristallisation)	F_K : 63-64°	F : 62°	

Méta	Méta			
Dérivés de l'anisole				
Cl	Cl	Méthylation du phénol correspondant (CH_2N_2)	F_K : 40°	F : 39°
CF_3	CF_3	Méthylation du phénol - CH_2N_2	E_{14} : 60°	E : 160°
OCH_3	OCH_3	Méthylation du phloroglucinol (I)	F_K : 52-53°	F : 52,5°
CH_3	OCH_3	Méthylation d'orcinol (I)	p.c.p.sp.	E : 244°
CH_3	CH_3	(Distillation)	E_{16} : 83-85°	E : 194,5°
Dérivés du toluène				
CH_3	CO_2CH_3	Méthylation de l'acide - CH_2N_2	F_C : 32-33°	E : 235°
CH_3	OCH_3	Cf. dérivés de l'anisole		
CH_3	CH_3			E : 164,7°
OH	OH			F : 107-108°
OCH_3	OCH_3	Cf. dérivés de l'anisole		

BIBLIOGRAPHIE

I. Partie théorique

1. J.A. POPLE, W.G. SCHNEIDER et H.J. BERNSTEIN, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance", Mc Graw-Hill, New-York, 1959.

2. L.M. JACKMAN, "Applications of N.M.R. Spectroscopy in Organic Chemistry", Pergmanon Press, London, 1959.

3. J.D. ROBERTS, "An Introduction to the Analysis of Spin-Spin Splitting in N.M.R. Spectra", W.A. Benjamin, Inc., New-York, 1961.

4. J.M. LEHN et G. OURISSON, Bull.Soc.Chim., 1962, 1137.

5. J. MASSICOT et J.P. MARTHE, Bull.Soc.Chim., 1962,1962.

6. J. MASSICOT, J.P. MARTHE et S. HEITZ, Bull.Soc.Chim. 1963, ...

7. L.P. HAMMETT, "Physical Organic Chemistry", Mc Graw-Hill, New-York, 1940, p. 111.

8. L.P. HAMMETT, Chem.Rev., 1935, 17, 125.

9. L.P. HAMMETT, J.Amer.Chem.Soc., 1937, 59, 96.

10. L.P. HAMMETT, Trans.Farad.Soc., 1938, 156.

11. H.H. JAFFE, Chem. Rev., 1953, 53, 191.

12. H.H. McDANIEL, J.Org.Chem., 1961, 26, 4692.

13. R.W. TAFT, E. PRICE, I.R. FOX, I.C. LEWIS, K.K.ANDERSEN et G.T. DAVIS, J.Amer.Chem.Soc., 1963, 85, 3146.

14. H.H. Mc Daniel et H.C. BROWN, J.Org.Chem., 1958, 23, 420.

15. R.W. TAFT, "Steric Effects in Organic Chemistry", Ed. M.S. NEWMAN, John Wiley and Sons, New-York, 1956, pp. 578-580 et 594 -597.

16 R.W. TAFT, J.Amer.Chem.Soc., 1957, 79, 1045.

17. R.W. TAFT, J. AMER.Chem. Soc., 1953, 75, 4231.

18. R.W. TAFT, J.Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 3120.

19. J.D. ROBERTS et W.T. MORELAND, J.Amer.Chem.Soc., 1953, 75, 2167.

20. R.W. TAFT, "Steric Effects in Organic Chemistry", Ed. M.S. NEWMAN , John Wiley and Sons, New-York, 1956, p. 577.

21. L.P. HAMMETT, "Physical Organic Chemistery", Mac Graw-Hill, New-York, 1940, p. 184.

22. F.G. BORDWELL et P.J. BOUTAN, J.Amer.Chem.Soc., 1956, 78, 854 , et J. Amer.Chem.Soc. 1957, 79, 719.

23. R.W. TAFT, J.Phys.Chem. 1960, 12, 1805.

24. H.H. JAFFE, J.Chem.Phys., 1952, 20, 279 .

25. R.W.TAFT, N.C. DENO et P.S. SKELL, Ann.Rev.Phys. Chem., 1958, 9, 287.

26. N.F. RAMSEY, Phys.Rev., 1950, 78, 699.

27. N.F. RAMSEY, Phys.Rev., 1952, 86, 243 .

28. H.M.Mc CONNEL, J.Chem.Phys., 1957, 27, 226 .

29. J.A. POPLE, W.G. SCHNEIDER et H.J. BERNSTEIN, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance", Mc Graw-Hill, New-York, 1959, pp. 175-183.

30. J.R. CAVANAUGH et B.P. DAILEY, J.Chem.Phys., 1961, 34, 1099.

31. L.H. MEYER et H.S. GUTOWSKY, J.Phys.Chem., 1953, 57, 481.

32. B.P. DAILEY et J.N. SCHOOLERY, J.Amer.Chem.Soc. 1956, 77, 3977.

33. A.L. ALLRED et E.G. ROCHOW, J.Amer.Chem.Soc., 1957, 79, 5361.

34. A.A. BOTHNER-BY et C. NAAR-COLIN, J.Amer.Chem.Soc. 1958, 80, 1728.

35. H. SPIESECKE et W.G. SCHNEIDER, J.Chem.Phys. 1961, 35, 722.

36. J.A. POPLE, W.G. SCHNEIDER et H.J.BERNSTEIN, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance", Mc Graw-Hill, New-York, 1959, pp. 180-183.

37. H.S. GUTOWSKY, D.W. Mc CALL, B.R.Mc GARVEY et L.H. MEYER, J.Amer.Chem.Soc. 1952, 74, 4809.

38. H.SUHR, Chem.Ber., 1963, 96, 1720.

39. R.W. TAFT, S. EHRENSON, I.C. LEWIS et R.E. GLICK, J.Amer.Chem.Soc., 1959, 81, 5352.

40. P.L. CORIO et B.P. DAILEY, J.Amer. Chem.Soc., 1956, 78, 3043.

41. A.A.BOTHNER-BY, et R.E. GLICK, J.Amer.Chem.Soc., 1956, 78, 1071.

42. A.A. BOTHNER-BY et R.E. GLICK, J.Chem.Phys., 1957, 26, 1651.

43. M.CHARTON-KOECHLIN et M.A. LEROY, J.Chim.Phys., 1959, 56, 850.

44. R.R. FRASER, Canad.J.Chem., 1960, 38, 2226.

45. P.DIEHL, Helv. Chim.Acta, 1961,44,829.

46. H.SPIESECKE et SCHNEIDER, J.Chem.Phys., 1961,35,731.

47. L.M. JACKMANN, "Applications of N.M.R. Spectroscopy in Organic Chemistry", Pergamon Press, London. 1959, p. 58.

48. J.P. MARTHE et G. OURISSON, MelloNMR, 1962,44,10.

49. C.HEATHCOCK,Canad.J.Chem.,1962,40,1865.

50. R.E. KLINCK et J.B. STOTHERS, Canad.J.Chem., 1962,40,1071.

51. C.D. COOK et S.S. DANYLUK, Tetrahedron, 1963,19,177.

52. L. PAULING, J.Chem.Phys., 1936,4,673.

53. L.M. JACKMAN, "Applications of N.M.R. Spectroscopy in Organic Chemistry", Pergamon Press, London,1959,p.19.

54. R.Mc WEENY, Mol.Phys.,1958,1,311.

55. J.R. ZIMMERMAN et M.R. FOSTER, J.Phys.Chem., 1957,61,282.

56. T.SCHAFFER et W.G. SCHNEIDER, J.Chem.Phys., 1960,32,1218.

57. P. DIEHL, Helv.Chim.Acta, 1962,45,568.

58. B.PULLMAN et A.PULLMAN, "Les Théories Electroniques de la Chimie Organique",Masson, Paris, 1952, p.68.

59. A.D. BUCKINGHAM, Canad.,J.Chem.,1960,38,300.

60. C.E. JOHNSON Jr. et F.A. BOVEY, J.Chem.Phys., 1958,29,1012.

61. F.J. STUBBS et Sir C. HINSHELWOOD, J.Chem.Soc. 1949,S.71.

62. H.P. CROCKER et B. JONES, J. Chem. Soc., 1959, 1808 et références citées.

63. J.F.T. DIPPY et S.R.C. HUGHES, Tetrahedron, 1963, 19, 1527.

64. J.B. LEANE et R.E. RICHARDS, Trans. Faraday Soc., 1959, 55, 707.

65. L. PAULING, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, New-York, 1960.

66. Interatomic Distances, The Chemical Society London, Special Publication n° 11, 1958.

II. Partie expérimentale

1. A.I. VOGEL, "A Text Book of practical Organic Chemistry", Longmans, London, 1961, p. 669.

2. p. 577

3. p. 668

4. p. 751

5. p. 780

6. p. 1000

7. p. 581

8. p. 605

9. F. REVERDIN et A. DE LUC, Chem. Ber., 1914, 47, 1541.

10. L. GATTERMAN, R. EHRHARDT et H. MAISCH, Chem. Ber., 1890, 23, 1202.

11. O.L. BRADY et G.P. McHUGH, J.Chem.Soc.,1923,1190.

12. W.H.C. CAROTHERS, C.F. BICKFORD et G.J. HUNWITZ, J.Amer.Chem.Soc., 1925,49,2912.

13. R.MEYER, Chem.Ber.,1903,36,2978.

14. C.WURSTER, Chem.Ber., 1879,12,523.

15. J. HOUBEN et A. SCHOTTMULLER, Chem.Ber., 1909,42,3729.

16. G.T. MORGAN et E.A. COULSON, J.Chem.Soc.1929,2551.

17. W.J. HICKINBOTTOM,"Reactions of Organic Compounds" Longmans, London, 1948, p. 120.

18. p.320.

TABLE DES MATIERES

	Page
Introduction.....	
Note sur les constantes de Hammett.....	3
Chapitre I : Relation entre déplacement chimique et répartition de charge électronique	11
Chapitre II : Effet de solvant ; Méthode de mesure	19
Chapitre III : Comparaison des résultats obtenus dans les différentes séries :	
- Dérivés para-substitués	23
- Dérivés méta- et ortho-substitués.	27
Chapitre IV : Corrélation des déplacements chimiques avec les constantes de Hammett des substituants	29
- Dérivés para-substitués	29
- Dérivés méta substitués	34
- Dérivés ortho substitués	35
Chapitre V : Relation d'additivité pour les dérivés disubstitués de l'anisole et du toluène	36
Conclusions générales	42
Partie expérimentale	44
Bibliographie	55

Propositions données par la Faculté
ou, éventuellement, seconde Thèse :

Photochimie des dicétones

Strasbourg, le 9 décembre 1963

Le Président de Thèse,

G. OURISSON

VU
Strasbourg, le 9 décembre 1963

Pour le Doyen,

L'Assesseur,

J. BRENET

Vu et permis d'imprimer

Strasbourg, le 11 décembre 1963

Le Recteur de l'Académie de Strasbourg
Président du Conseil de l'Université,

J.F. ANGELLOZ